CIDNP BEI DER α-SPALTUNG DIASTEREOMERER KETONE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Klaus Czempik
aus Northeim

Göttingen 1976

CIDNP BEI DER α-SPALTUNG DIASTEREOMERER KETONE

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Klaus Czempik
aus Northeim

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D7
Referent : Prof. Dr. U. Schöllkopf
Korreferent : Prof. Dr. W. Lüttke
Tag der mündlichen Prüfung : 5. November 1976

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Dr. F. Gerhart

während der Zeit vom November 1973 bis August 1976 im Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.

Für die Themenstellung, sowie für viele Anregungen und Diskussionen möchte ich meinem verehrten Lehrer auch an dieser Stelle herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. U. Schöllkopf danke ich für die nachhaltige Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	1
B. CIDNP-Spektroskopie/Grundlagen	4
C. CIDNP und Stereochemie bei radikalischen Reaktionen	7
1. Allgemeines	7
2. Berücksichtigung "CIDNP-inaktiver" Radikalpaare	8
3. Allgemeine Behandlung/"Multi-Spezies" Modell	9
D. Darstellung und photolytische α-Spaltung diastereomerer Ketone	11
1. Allgemeines	11
2. Synthese und Photolyse diastereomerer Ketone	13
I. Desoxibenzoine	13
a. Trennung von Carbonsäure-Diastereomeren durch fraktionierte Extraktion	15
b. Synthese von 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1)	18
c. Konfigurationszuordnung	18
d. Photolyse von 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1)	20
e. weitere Desoxibenzoinderivate	23
1. 3-Chlor-1,2,3-triphenyl-propanon(1)	23
2. 3-Methyl-1,2-diphenyl-pentanon(1)	24
3. 3-Deutero-1,2,3-triphenyl-propanon(1)	25
4. 3-Methyl-1-α-naphthyl-2,3-diphenyl-butanon(1)	27
II. Benzoine	28
III. Darstellung und Photolyse eines diastereomeren Peresters	33
E. Diskussion	37
F. Zusammenfassung	39

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534920_0039

Experimenteller Teil

	Seite
A. Allgemeines	40
B. Darstellung der untersuchten Verbindungen	
I. Desoxibenzoine	
1. 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1)	41
a. Phenylessigsäurechlorid	41
b. Desoxibenzoin	41
c. Äthyldesoxibenzoin	41
d. 2-Methyl-1,2-diphenyl-butanon(1)	42
e. Monochlordimethyläther	42
f. Triphenylmethoxymethylphosphoniumchlorid	43
g. 1-Methoxy-3-methyl-2,3-diphenyl-penten(1)	43
h. 3-Methyl-2,3-diphenyl-pentanal(1)	44
i. 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäure	44
k. 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäurechlorid	45
l. 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1)	46
m. Darstellung der Diphenylcadmiumlösung	46
n. Diastereomerentrennung von 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1)	47
o. Konfigurationszuordnung	48
2. 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-butanon(1)	48
3. 3-Chlor-1,2,3-triphenyl-propanon(1)	49
4. 3-Methyl-1,2-diphenyl-pentanon(1)	49
5. 3-Deutero-1,2,3-triphenyl-propanon(1)	50
6. 3-Methyl-1-α-naphthyl-2,3-diphenyl-butanon(1)	50
a. α-Naphthylmagnesiumbromid	50
b. 3-Methyl-1-α-naphthyl-2,3-diphenyl-butanon(1)	51
II. Benzoine	51
1. α-Phenäthylbenzoin	
a. α-Phenäthylchlorid	51
b. α-Phenäthylbenzoin	52
2. 3-Deutero-2-hydroxy-1,2,3-triphenyl-propanon(1)	53

Seite

a. 2-Phenyl-1,3-dithian 53

b. 2-Deutero-2-phenyl-1,3-dithian 53

c. α-Deutero-benzaldehyd 53

d. α-Deutero-benzylalkohol 54

e. α-Deutero-benzylchlorid 54

f. 3-Deutero-2-hydroxy-1,2,3-triphenyl-propanon(1) 54

III. Synthese eines diastereomeren Peresters 55

1. 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäure-tert.-butyl-perester 55

C. Beschreibung der Versuchsapparatur 56

THEORETISCHER TEIL

A. Einleitung und Problemstellung

1967 beobachteten H.Fischer, J.Bargon und U.Johnson [1] sowie H.R.Ward und R.G.Lawler [2], daß bei in Magnetfeldern ablaufenden chemischen Reaktionen von der Boltzmann-Verteilung abweichende Fehlbesetzungen der Kernspinniveaus auftreten. Dieser Effekt führt in den NMR-Spektren der Reaktionsprodukte zu Emissions -oder verstärkten Absorptionssignalen. Er wird als "Chemisch induzierte dynamische Kernspinpolarisation" [3] (engl.: Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization, abgek.: CIDNP) bezeichnet. Nach der "Radikalpaar-Theorie" tritt CIDNP nur bei solchen Reaktionsprodukten auf, die über Radikalpaar-Vorstufen [4-8] bzw. Diradikale [9] gebildet werden. Die in neuerer Zeit entwickelte "hydrodynamische Theorie" der CIDNP [10-20] gestattet eine wesentlich detailliertere Behandlung gegenüber dem älteren Radikalpaar-Modell. Die CIDNP-Spektroskopie ermöglicht somit einen eindeutigen Nachweis radikalischer Reaktionsmechanismen.

Allerdings gestattet eine beobachtete CIDNP gewöhnlich nur die Aussage, daß das betreffende Reaktionsprodukt zumindestens teilweise auf radikalischem Weg gebildet wird [21]. Inwieweit konkurrierende nichtradikalische Prozesse zur Produktbildung beitragen, blieb meist unklar.

---

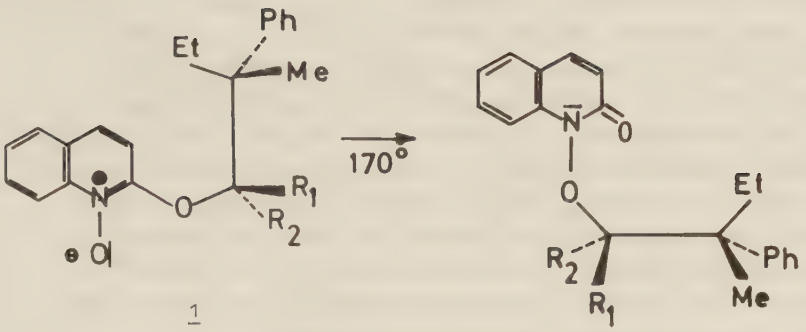
1) J.Bargon, H.Fischer und U.Johnson, Z.Naturforsch. 22a, 1551 (1967).
2) H.R.Ward und R.G.Lawler, J.Amer.chem.Soc. 89, 5518 (1967).
3) J.Bargon und H.Fischer, Z.Naturforsch. 22a, 1556 (1967).
4) G.L.Closs und A.D.Trifunac, J.Amer.chem.Soc. 92, 2183 (1970).
5) R.Kaptein und J.L.Oosterhoff, Chem.Phys.Lett. 54, 3912 (1971).
6) H.Fischer, Z.Naturforsch. 25a, 1957 (1970).
7) R.Kaptein, J.Amer.chem.Soc. 94, 6258 (1972).
8) A.R.Lepley und G.L.Closs, "Chemical Induced Magnetic Polarization", Interscience, 1.Aufl. New York (1973).
9) G.L.Closs und C.E.Doubleday, J.Amer.chem.Soc. 95, 2735 (1973).
10) J.B.Pedersen und J.H.Freed, J.chem.Phys. 61, 1517 (1974).
11) J.B.Pedersen und J.H.Freed, ebenda 58, 2746 (1973).
12) J.B.Pedersen und J.H.Freed, ebenda 59, 2869 (1973).
13) J.B.Pedersen und J.H.Freed, ebenda 62, 1706 (1975).
14) R.G.Lawler, "Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol. 9, CIDNP, Pergamon, Oxford, Engl. (1973).

Das Problem stellt sich insbesondere, wenn ein - und dasselbe Reaktionsprodukt auf mehreren Wegen - einem radikalischen oder mehreren nichtradikalischen - gebildet werden kann und läßt sich nur klären, wenn die konkurrierenden Reaktionswege zu mehreren Reaktionsprodukten -z.B. Isomeren [22]- führen und die einzelnen Mechanismen unterschiedliche Produktverhältnisse ergeben. Häufig erhält man jedoch im Wesentlichen nur ein Reaktionsprodukt; das genannte Verfahren läßt sich dann nicht mehr anwenden.
Mit einem "Kunstgriff" läßt sich jedoch auch in solchen Fällen noch mit dem "Produktverhältnis - Verfahren" arbeiten.

Werden chirale Verbindungen verwendet, bei denen im Zuge der Reaktion eine zum Chiralitätszentrum führende Bindung gelöst wird, so sollten sich radikalische und nichtradikalische Reaktionen i.a. hinsichtlich ihrer i.a. unterschiedlichen Stereochemie NMR-spektroskopisch unterscheiden lassen. Im Falle nur eines Chiralitätszentrums bedingt dies ein optisch aktives Solvens, ansonsten kommt ein zweites Chiralitätszentrum in der Ausgangsverbindung (Verwendung diastereomerer Substrate) in Betracht. Dieser Weg wurde erstmals bei der Umlagerung eines 2-Alkoxychinolin-N-oxids zum entsprechenden N-alkoxy-2-chinolon [23] beschritten.

---

15) R.G.Lawler und H.R.Ward, Determination Org.Struct.Phys. Methods, 5, 99 (1973).
16) I.V.Aleksandrov, A.L.Buchachenko, I.M.Zhidomirov, A.V. Kessenikh und S.V.Rykov, "Magn. Resonance Relat. Phenomena", Proc.congr. AMPERE, 16 th (1970).
17) A.L.Buchachenko, Zh.Vses.Khim.Obsh.chest. 19 (3), 324 (1974).
18) A.L.Buchachenko, Sh.A.Markaryan und A.V.Kessenikh, Kinet.Katal. 15 (1), 222 (1974).
19) A.L.Buchachenko und Sh.A.Markaryan, React.Kinet.Katal.Lett. 1 (2), 157 (1974).
20) A.L.Buchachenko, "Chemical Polarization of Electrons and Nuclei", Nauka, Moscow, USSR (1974).
21) J.Jacobus, Chem.Comm. 1970, 709.
22) W.D.Ollis, F.D.Sutherland und Y.Thebtaranouth, ebenda 1973, 654.
23) F.Gerhart und L.Wilde, Tetrahedron Letters London, 1974, 475.



1

1a : R_1 = Me , R_2 = Et

1b : R_1 = Ph , R_2 = H

Mit 2-Methyl-1,2-diphenyl-butyl als wandernder Gruppe wurden für 1a bzw. 1b "radikalische Anteile" von 0,74 bzw. 0,22 ermittelt.

Hierbei erhob sich die Frage, ob die CIDNP-spektroskopisch ermittelte Stereochemie der radikalischen Reaktion als repräsentativ für die Stereochemie aller Radikalpaare angesehen werden kann, oder ob "CIDNP-inaktive" Radikalpaare mit möglicherweise abweichendem stereochemischem Reaktionsverhalten eine Rolle spielen.

So sollten z.B. sehr kurzlebige Radikalpaare ($\tau < 10^{-10}$ Sek.) keine CIDNP ergeben; zugleich erscheint es durchaus möglich, daß sich solche kurzlebigen Radikalpaare auch hinsichtlich der Stereochemie ihrer Reaktionsprodukte von langlebigen Radikalpaaren unterscheiden.

Inwieweit solche "CIDNP-inaktiven" Radikalpaare eine Rolle spielen, sollte sich klären lassen anhand von Reaktionen, die mit Sicherheit vollständig über Radikalpaare verlaufen; dies ist der Fall beim Zerfall angeregter Tripletts, wie sie z.B. bei der photolytischen α-Spaltung von Ketonen (Norrish-Typ-1) auftreten.

Es sollte deshalb die Photolyse - und insbesondere die Rekombination - von Ketonen stereochemisch / CIDNP-spektroskopisch untersucht werden; erforderlich war hierzu zunächst die Synthese geeigneter diastereomerer Ketone.

B. CIDNP-Spektroskopie / Grundlagen

Als CIDNP bezeichnet man das Auftreten von Emissions - und (oder) verstärkten Absorptionssignalen in NMR-Spektren radikalisch gebildeter Reaktionsprodukte. Ursache der CIDNP ist eine von der Boltzmann-Verteilung abweichende Besetzung der Kernspinniveaus ("Kernspin-Polarisation"). Frühzeitig schon wurde erkannt, daß CIDNP durch Spin-Spin Wechselwirkung in Radikalpaaren oder Diradikalen, jedenfalls also Systemen mit zwei sehr lose gekoppelten Elektronenspins, zustande kommt. Vor allem Closs [4], Kaptein [5] und Fischer [6] entwickelten Modelle, die eine quantitative Beschreibung des CIDNP-Effekts erlauben +).

Man nimmt an, daß sich die Bildung des Radikalpaares sehr schnell vollzieht ("sudden", $t \leq 10^{-11}$ Sek.), so daß die Spinfunktion bei der Bildung des Radikalpaares erhalten bleibt. Diese entspricht i.a. jedoch keiner Eigenfunktion des Radikalpaares; es kommt so zu einer Oszillation der Spinfunktionen ("time-development"). In starken Magnetfeldern ($H \gg 1$ K Gauss) kann man dies durch eine "Mischung" von S-und T_o- Zuständen, der Art

$$ {}^{n}\Psi(t) = \left[n_{c_S}(t)\, S + n_{c_{T_o}}(t)\, T_o \right] \chi^{n} , \qquad (1) $$

mit χ = Kernspinfunktion, beschreiben.

Mit dem Hamilton-Operator [23,24]

$$ \mathbf{H} = \beta H_o (g_1 \mathbf{S}_1^z + g_2 \mathbf{S}_2^z) - J (\tfrac{1}{2} + 2\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2) + \mathbf{S}_1 \sum^{(1)} A_j \mathbf{I}_j + \mathbf{S}_2 \sum^{(2)} A_k \mathbf{I}_k \qquad (2) $$

worin J die Elektron-Elektron-Spin-Spin-Kopplung, A die Hyperfeinkonstanten und $\sum^{(1)}$, $\sum^{(2)}$ sich auf die Protonen von Radikal 1 bzw. Radikal 2 beziehen erhält man mit Gl. (1) und der zeitabhängigen Schrödingergleichung

---

+) Anm.: Neuere Ansätze [10-20] erlauben eine wesentlich detailliertere Beschreibung des CIDNP -(und CIDEP) Effekts. Die folgende Ausführung entspricht im Wesentlichen dem Kaptein-Modell [24,25].

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{\Psi} = \mathbf{H}\Psi \qquad (3)$$

für den Fall einer Triplett-Vorstufe [23]

$$\left[n_{c_S}(t)\right]^2 = \frac{a_n^2}{\omega^2}\sin^2\omega t\,, \qquad (4)$$

worin

$$a_n = \frac{1}{2}\left(\Delta g\,\beta H_o + \sum_j^a \frac{A_j}{4} M_j - \sum_k^b \frac{A_k}{4} M_k\right),$$

$$\Delta g = g_1 - g_2\,,$$

$$\omega^2 = J^2 + a_n^2\,,$$

M = Kernspinquantenzahl

bedeuten.

Nimmt man für die Rekombinationswahrscheinlichkeit P(t) einen Ausdruck der Form

$$P(t) = f(t)\left[n_{c_S}(t)\right]^2$$ an und verwendet für

f(t) den dem Noyes'schen Diffusionsmodell [26] entsprechenden Ausdruck

$$f(t) = \lambda m t^{-3/2} \exp\left(-\pi m^2/p^2 t\right)$$

so ergibt sich für die gesamte Rekombinationswahrscheinlichkeit für den Fall einer Triplett-Vorstufe

$$n_p \sim \lambda m \frac{a_n^2}{3\omega^{3/2}}\,. \qquad (5)$$

Qualitativ kann die Art der CIDNP anhand der Kaptein-Regeln [24] vorhergesagt werden. Durch Multiplikation einzelner "Parametervorzeichen" erhält man ein die CIDNP charakterisierendes "Gesamtvorzeichen". Es gilt

a) für "Energiepolarisation ($\Delta g \neq 0$)

$P = \mu\,\varepsilon\,A\,\Delta g$ + : Absorption
- : Emission

---

24) R.Kaptein, J.Amer.chem.Soc. 94, 6251 (1972).

25) R.Kaptein, "Chemically Induced Magnetic Polarization", 1.Aufl. Wiley, Interscience, New York (1973).

26) R.M.Noyes, J.Chem.Phys. 22, 1349 (1954).

b) für den "Multipletteffekt" ($\Delta g = 0$)

$$P = \mu \varepsilon A_j A_k J_{AB} \sigma$$

+ : E/A [+)]
- : A/E

Die einzelnen Parameter haben folgende Bedeutung:

μ :
+ : Triplett-Vorstufe oder Sekundär-Käfig-Reaktion
- : Singlett-Vorstufe

ε :
+ : Rekombination oder Disproportionierung
- : Transfer

Δg :
+ : Proton im Radikal mit höherem g-Wert
- : Proton im Radikal mit niedrigerem g-Wert

σ :
+ : Protonen j und k im gleichen Radikal
- : Protonen j und k in verschiedenen Radikalen.

+) Anm.: Reihenfolge von Emissions -und Absorptionssignalen bei Sweeps von tiefem nach hohem Feld.

C. CIDNP und Stereochemie bei radikalischen Reaktionen

1. Allgemeines

Geht ein Substrat A auf radikalischem Weg in ein Substrat B über

$$A \xrightarrow[k_r]{} B$$

und besitzen A und B jeweils nur ein Asymmetriezentrum +), so daß sowohl Ausgangs -als auch Endprodukt als A_S, A_R bzw. B_S, B_R (R und S entsprechend der Cahn-Ingold-Prelog-Notation) [27] klassifiziert werden können, so kann man das "Produktverhältnis" B_R/B_S durch den "Retentionsgrad" R_r ausdrücken; für $A = A_R$ erhält man z.B.

$$R_r = \frac{\left[B_R^r\right] - \left[B_S^r\right]}{\left[B_R^r\right] + \left[B_S^r\right]} \quad (6)$$

Sofern außer dem radikalischen kein anderer Reaktionsweg beschritten wird, sollte R_r dem "Gesamtretentionsgrad" R_{Ges} entsprechen. Unterliegt B keinem weiteren Zerfall, läßt sich R_{Ges} unschwer spektroskopisch bestimmen. Zweckmäßig führt man hierzu ein Verhältnis V_{EA} ein, definiert als Quotient der NMR-Intensitäten eines beliebigen Signals von B_R und der entsprechenden Absorption von B_S.

$$V_{EA} = \frac{EA\,(B_R)}{EA\,(B_S)} = \frac{\left[B_R\right]}{\left[B_S\right]} \quad (7)$$

Analog läßt sich für die CIDNP-Intensitäten der Quotient V_C einführen.

$$V_C = \frac{I\,(B_R)}{I\,(B_S)} \quad (8)$$

Sofern die Kernspin-Relaxationszeiten von B_R und B_S gleich sind, sollte im Falle einer ausschließlich radikalisch verlaufenden Reaktion somit gelten

$$R_{Ges} = \frac{V_{EA} - 1}{V_{EA} + 1}, \quad R_r = \frac{V_C - 1}{V_C + 1} \quad (9)$$

+) Anm.: Gleiches gilt für Diastereomere.

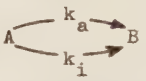
27) R.S.Cahn, C.K.Ingold und V.Prelog, Angew.Chem. 78, 413 (1966).

bzw. $$V_C = V_{EA} = \frac{\left[R^r_R\right]}{\left[B^r_S\right]} \quad \text{und somit} \quad R_r = R_{Ges}. \tag{10}$$

Hierbei wurde vorausgesetzt, daß durch die CIDNP-Spektroskopie alle Radikalpaare erfaßt werden. Dies braucht jedoch nicht unbedingt zutreffen; es könnten "CIDNP-inaktive" (z.B. "sehr kurzlebige") Radikalpaare beteiligt sein, deren stereochemisches Verhalten von dem langlebiger Radikalpaare abweichen könnte.

2. Berücksichtigung "CIDNP-inaktiver" Radikalpaare

Einer Produktbildung über "CIDNP-inaktive" Radikalpaare kann man dadurch Rechnung tragen, daß man sie als "konkurrierenden Mechanismus" betrachtet.



k_a : CIDNP-aktiv

k_i : CIDNP-inaktiv

Für die entsprechenden "radikalischen Anteile" w_a (CIDNP-aktive) und w_i (CIDNP-inaktive) gilt dann

$$w_a = \frac{k_a}{k_a + k_i}, \quad w_i = \frac{k_i}{k_a + k_i} \tag{11}$$

mit $w_a + w_i = 1$.

Für die "Retentionsgrade" R_a und R_i ergibt sich

$$R_a = \frac{\left[B^a_R\right] - \left[B^a_S\right]}{\left[B^a_R\right] + \left[B^a_S\right]}, \quad R_i = \frac{\left[B^i_R\right] - \left[B^i_S\right]}{\left[B^i_R\right] + \left[B^i_S\right]}. \tag{12}$$

Für R_{Ges} gilt somit

$$R_{Ges} = w_a R_a + w_i R_i \quad \text{und unter Verwendung von Gl.(11)}$$

mit $$R_{Ges} = \frac{\left[B_R\right] - \left[B_S\right]}{\left[B_R\right] + \left[B_S\right]} = \frac{k_a R_a + k_i R_i}{k_a + k_i}.$$

$$w_a = \frac{R_{Ges} - R_i}{R_a - R_i} \tag{13}$$

Einer Messung zugänglich sind von den in Gl.(13) enthaltenen Größen nur R_{Ges} und R_a, nicht aber R_i; von letzterem kann nur angenommen werden, daß es nur Werte zwischen R_a und 1 annehmen kann, daß also gilt

$$R_a \leqslant R_i \leqslant 1$$

Quantitative (und physikalisch sinnvolle) Aussagen anhand von Gl.(13) sind jedoch möglich, wenn $R_i = 1$ (vollständige Retention bei "inaktiven" Radikalpaar-Reaktionen) gesetzt wird; der Größe

$$w_a^* = \frac{R_{Ges} - 1}{R_a - 1} \qquad (14)$$

kommt dann die Bedeutung eines maximalen Anteils "CIDNP-aktiver" Radikalpaare zu.

5. Allgemeine Behandlung / "Multi-Spezies" -Modell

In Abschn.2 wurde davon ausgegangen, daß "CIDNP-aktive" bzw. "CIDNP-inaktive" Radikalpaare genau definierte, streng unterscheidbare Zwischenstufen darstellen. Dies ist allerdings unwahrscheinlich; eher muß damit gerechnet werden, daß es einen kontinuierlichen "Übergang" von "CIDNP-inaktiven" zu "CIDNP-aktiven" Radikalpaaren gibt. Dieser Fall bedarf einer näheren Betrachtung.

Läßt man eine Vielzahl von möglichen Reaktionswegen zu, so genügt zur Charakterisierung eines Reaktionsweges ein "Reaktionsparameter" q, sofern die Wahrscheinlichkeit W(q), mit der ein durch q charakterisierter Reaktionsweg beschritten wird, die entsprechenden Retentionsgrade R(q) und die relativen CIDNP-Intensitäten $I_{rel}(q)$, eindeutige Funktionen von q sind.

Eine rein radikalische Reaktion, die nur teiweise über "CIDNP-aktive" Radikalpaare verläuft, könnte z.B. den in Abb.1 schematisch dargestellten Beziehungen W(q), $I_{rel}(q)$ und R(q) genügen.

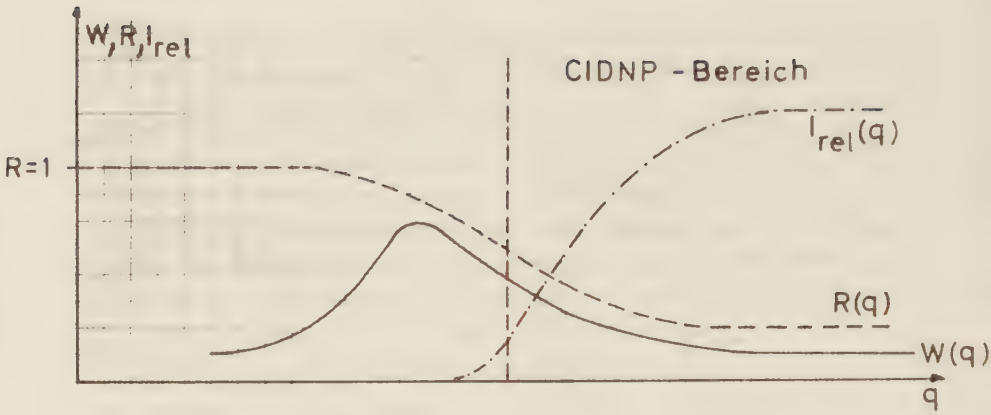


Abb.1

In diesem Fall lassen sich die Retentionsgrade R_{Ges} und R_a offenbar nur noch in Integralform ausdrücken.

$$R_{Ges} = \frac{\int W(q)\, R(q)\, dq}{\int W(q)\, dq} \qquad (15)$$

$$R_a = \frac{\int W(q)\, I_{rel}(q)\, R(q)\, dq}{\int W(q)\, I_{rel}(q)\, dq} \qquad (16)$$

Eine Anwendung von Gl.(14) scheint hier offenbar nur mehr dann sinnvoll, wenn w_a^* nicht mehr als "maximaler aktiver Anteil" interpretiert wird. In Analogie zu einer ähnlichen Behandlung radikalisch / synchroner Konkurrenzprozesse [23,28] sei deshalb für die durch

$$A_{SC} = y_+ f(y_+) + y_- f(y_-) \qquad (17)$$

mit $y_\pm = \frac{R_{Ges} \pm 1}{R_a \pm 1}$ und $f(y_+) = 1$ für $y \leq 1$, $f(y_-) = 0$ für $y > 1$

definierte Größe die Bezeichnung "Aktivitätsmodul" vorgeschlagen.

---

28) L.Wilde, Dissertation, Göttingen 1975.

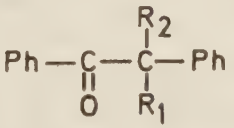
Die Indizes S und C sollen hierbei bedeuten, durch Kombination welcher Verfahren der Modul bestimmt wurde (Stereochemie / CIDNP).

Der "Aktivitätsmodul" kann im Prinzip Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Da bekannt ist, daß die Rekombination bei der α-Spaltung von Ketonen mit beträchtlicher Retention verläuft [29], bei kernspinpolarisierten Produkten, z.B. bei der Umlagerung von 1a und 1b, eine Retention der Konfiguration jedoch nicht beobachtet worden ist, war zu erwarten, daß der "Aktivitätsmodul" A_{SC} durchaus Werte $\neq 1$ annehmen kann.

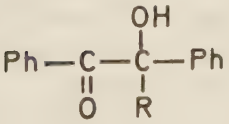
D. Darstellung und photolytische α-Spaltung diastereomerer Ketone

1. Allgemeines

Photolytische α-Spaltungen von Ketonen sind seit langem bekannt. Untersuchungen im Bezug auf Kernspinpolarisationen (CIDNP) beschränkten sich allerdings auf Desoxibenzoin (2a, R_1 = H, R_2 = H) und Benzoin (3a, R = H).



2 [30]



3 [31,32]

---

29) F.D.Lewis und J.G.Magyar, J.Amer.chem.Soc. 95, 5973 (1973).

30) R.Kaptein, CIDNP, Ph.D.thesis, Leiden, (1971).

31) M.Cocivera und A.M.Trozzolo, J.Amer.chem.Soc. 92, 1772 (1970).

32) G.L.Closs und D.R.Paulson, ebenda 94, 7229 (1972).

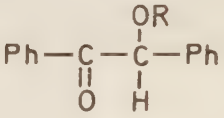
Auch in α-Stellung substituierte Desoxibenzoine und Benzoine sind untersucht worden. So wurde CIDNP beobachtet bei der photolytischen α-Spaltung von:

α-Äthyldesoxibenzoin (2b, R_1 = H, R_2 = C_2H_5) [33],
dimeren Desoxibenzoinen (2c, R_1 = R_2 = CH_3) [34]
und α-Phenyldesoxibenzoin (2d, R_1 = H, R_2 = Ph) [34].

Ebenso sind von einer Reihe von substituierten Benzoinen CIDNP-Effekte bekannt, so z.B. von:

α-Methylbenzoin (3b, R = CH_3) [35],
α-Äthylbenzoin (3c, R = C_2H_5) [35]
α-Benzylbenzoin (3d, R = $CH_2C_6H_5$) [35].

Weiterhin wurde bei den substituierten Benzoinäthern (4) ebenfalls CIDNP beobachtet;



4

so z.B. bei:

Benzoinmethyläther (4a, R = CH_3) [36],
Benzoinäthyläther (4b, R = C_2H_5) [36]
und Benzoin-iso-propyläther (4c, R = i-C_3H_7) [36].

Lediglich α-Isopropylbenzoin (3e, R = i-C_3H_7) [35] zeigt hierbei (bei der Photolyse in CCl_4) keine Polarisation des Ausgangsmaterials, sondern nur Emission des Transferproduktes Chloroform.

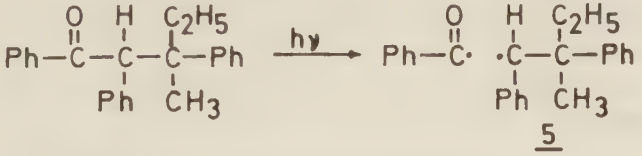
Da sowohl bei den Benzoinen als auch den Desoxibenzoinen ein Zerfall aus dem angeregten Triplettzustand als gesichert gilt, [35,37,38]

---

33) K.G.Seifert, CIDNP-Symposium, Moskau (1972).
34) K.G.Seifert, unveröffentlicht.
35) H.G.Nolting, Diplomarbeit, Göttingen (1973).
36) K.G.Seifert, unveröffentlicht.
37) F.D.Lewis und J.G.Magyar, J.Amer.chem.Soc. 95, 5973 (1973).
38) K.Müller und G.L.Closs, ebenda 94, 1002 (1972).

lag es nahe, zur Darstellung diastereomerer Ketone von 2a bzw. 3a auszugehen, und durch Einführen eines chiralen Restes in α-Stellung zur Carbonylgruppe die gewünschten diastereomeren Substratformen zu synthetisieren. Dabei war der chirale Rest R so zu wählen, daß sich erythro -und threo-Form NMR-spektroskopisch hinreichend unterscheiden lassen.

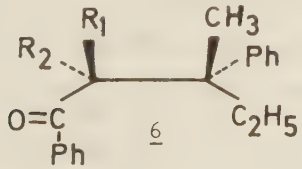
Geeignet schien hierfür besonders der α-Methyl-α-phenäthylrest; bei der α-Spaltung sollte in diesem Falle z.B. das bereits von den thermolytischen Umlagerungen her bekannte 2-Methyl-2,3-diphenyl-butylradikal (5) gebildet werden.



2. Synthese und Photolyse der diastereomeren Ketone

I. Desoxibenzoine

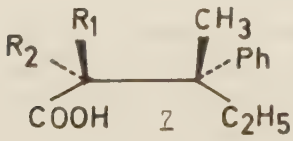
Als Desoxibenzoinderivat mit zwei Asymmetriezentren schien aus den oben genannten Gründen 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1) (6) besonders geeignet.



6a : R_1 = H , R_2 = Ph

6b : R_1 = Ph , R_2 = H

Ein geeignetes Ausgangsmaterial, das sich auf sterisch einheitlichem Wege in 6 überführen lassen sollte, ist 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäure (7).

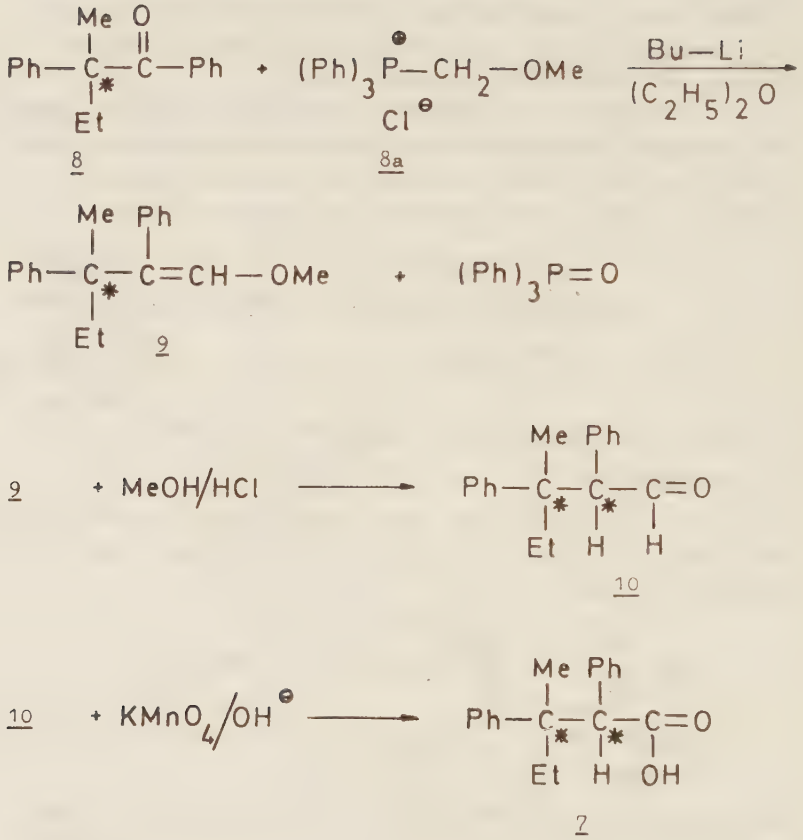


7a : R_1 = H , R_2 = Ph

7b : R_1 = Ph , R_2 = H

7 erhält man als Gemisch 7a / 7b nach dem in Schema A dargestellten Syntheseweg.

Schema A



Durch Umsetzen von 2-Methyl-1,2-diphenyl-butanon(1) (8) mit Triphenyl-methoxy-methyl-phosphoniumchlorid (8a) erhält man 1-Methoxy-3-methyl-2,3-diphenyl-penten(1) (9). 9 liefert beim Behandeln mit Methanol/HCl 3-Methyl-2,3-diphenyl-pentanal(1) (10). 10 geht durch Oxidation in 7 über.

Da zu erwarten war, daß eine Trennung der Diastereomeren von 6 Schwierigkeiten bereiten würde, wurde zunächst nach Möglichkeiten gesucht, eine Trennung auf der Stufe der Carbonsäure 7 durchzuführen. Da dieses weder durch Umkristallisation noch auf chromatographischen Wege gelang, wurde geprüft, ob sich etwaige Aciditäts- und Löslichkeitsunterschiede zwischen 7a und 7b zu einer Trennung heranziehen lassen. Nachdem das so ausgearbeitete Verfahren einer allgemeinen Anwendung fähig scheint, sei es im Folgenden näher beschrieben.

a. Trennung von Carbonsäure-Diastereomeren durch fraktionierte Extraktion

Bei der Verteilung von Carbonsäuren zwischen einer organ. Phase und einer wässrigen Phase, ist der in der organ. Phase verbleibende Bruchteil Q gegeben durch

$$Q = \frac{1}{1 + \frac{1}{q_V q_L}\left(1 + \frac{K_S}{[H^+]}\right)}, \qquad (18)$$

dabei bedeuten:

q_V = Volumenverhältnis organ. Phase / wässrige Phase,

q_L = Verteilungskoeffizient organ. Phase / wässrige Phase.

Unter der Annahme q_V, $q_L \gg 1$ (geringe Löslichkeit der Carbonsäure in Wasser) vereinfacht sich Gl.(18) zu

$$Q = \frac{1}{1 + \frac{K_S}{[H^+]\, q_V q_L}}. \qquad (19)$$

Inwieweit die Verteilung eine Trennung der Diastereomeren ermöglicht, hängt ab vom Verhältnis

$$\frac{K_{S_1}}{q_{L_1}} \Big/ \frac{K_{S_2}}{q_{L_2}}, \text{ dem "Trennungskoeffizienten".}$$

Dieses läßt sich für den Fall $\bar{Q} = 1/2$ (Gesamtverteilung zwischen organ. Phase und Wasser = 1/1, zu erreichen z.B. durch Zugabe von 1/2 Äquivalent Alkali) anhand der Beziehungen

$$\frac{K_{S_1}}{[H^+]\, q_V q_{L_2}} = \frac{2\,x_o - x}{x}\,, \qquad (20)$$

$$\frac{K_{S_2}}{[H^+]\, q_V q_{L_1}} = \frac{2(1 - x_o) - (1 - x)}{(1 - x)}$$

worin x_o = Molenbruch der Komponente 1 im Ausgangsmaterial,
x = Molenbruch der Komponente 1 in der organ. Phase

berechnen zu

$$\frac{q_{L_1}}{q_{L_2}} \frac{K_{S_2}}{K_{S_1}} = \frac{x\,[2(1 - x_o) - (1 - x)]}{(2x_o - x)\,(1 - x)}\,. \qquad (21)$$

Zugleich stellt der für $\bar{Q} = 1/2$ gültige pH-Wert (pH_{opt}) denjenigen dar, bei dem sich der beste Trenneffekt erzielen läßt.

Für 7 (x_o = Verh. 7a / 7b = 0,5, s. Abb.2) ergibt sich $\bar{Q} = 1/2$ bei einem pH von 11,3; mit dem gleichzeitig ermittelten Wert von $x = 0{,}39$ (s. Abb.3) ergibt sich somit ein Trennungskoeffizient von 1,69.

Abb.2

Abb.3

Abb.2 und Abb.3 zeigen das Verhältnis der Methylprotonenresonanzsignale von 7 (Abb.2: $x_o = 0{,}5$; Abb.3: $x = 0{,}39$).

Der theoretische Verlauf einer "Gegenstromverteilung" bei p_{Hopt} läßt sich mit Hilfe eines Computer-Programms FRAK * FRAK [39] berechnen; die Abb.4 und 5 geben diese theoretischen Verteilungen für 10 bzw. 20 Verteilungsschritte (Kammern) wieder.

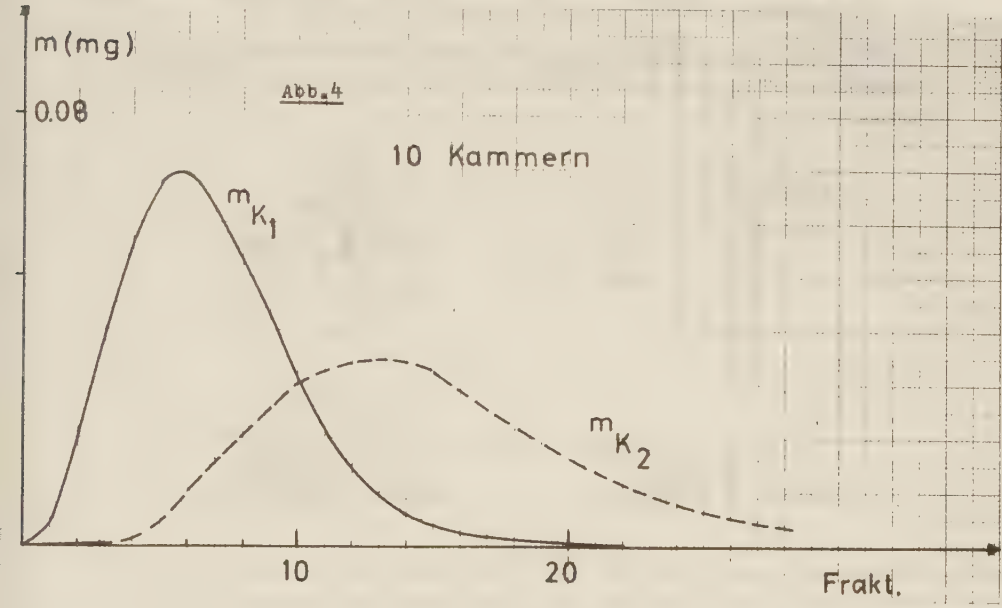


Abb.4

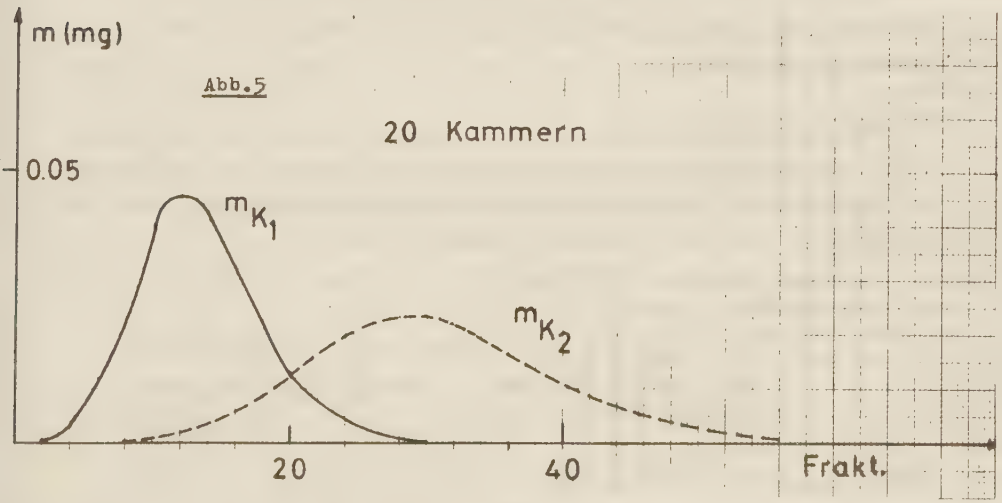


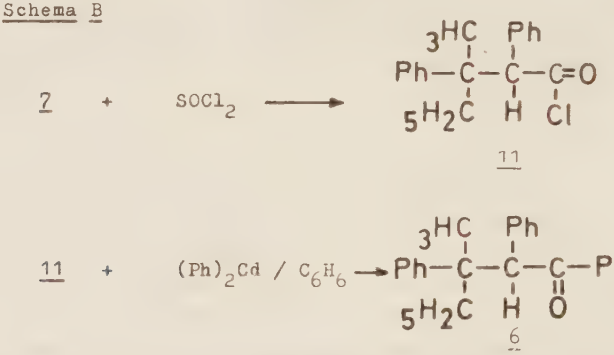
Abb.5

Demnach sollte mit 20 Verteilungsschritten eine befriedigende Trennung möglich sein.
Auf eine explizite Durchführung der Diastereomerentrennung in der skizzierten Form wurde verzichtet, da sich die Möglichkeit einer Trennung auf der Stufe der Diastereomeren des Ketons 6 ergab.

b. Synthese von 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1) (6)

6 erhält man aus 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäurechlorid (11), dargestellt aus 7 und Thionylchlorid, und Diphenylcadmium gemäß Schema B.

Schema B

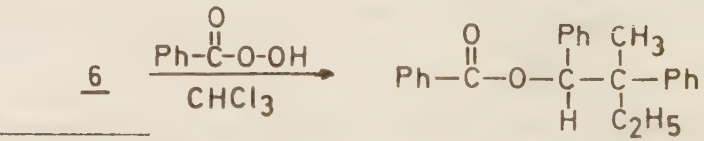


Die Synthese von 7 zu 6 auf dem skizzierten Wege verläuft stereospezifisch. Die Trennung von 6 in die beiden reinen diastereomeren Substratformen 6a und 6b gelingt durch präparative Dünnschichtchromatographie.

c. Konfigurationszuordnung

Eine eindeutige Konfigurationszuordnung wäre möglich durch Anschluß an die bekannten Konfigurationen von 2-Methyl-1,2-diphenyl-butanol(1) [40] durch Bayer-Villiger-Umlagerung (Schema C).

Schema C



39) F.Gerhart, unveröffentlicht.

40) D.J.Cram und J.Allinger, J.Amer.chem.Soc. 76, 4520 (1954).

Dieser Weg ist jedoch nicht gangbar, da 6 mit Perbenzoesäure nicht reagiert. Es wurde deshalb versucht durch Äquilibrierung mit Alkali festzustellen, welchem Diastereomeren die größere Stabilität zukommt.

Die Abb.6 und 7 zeigen die Methylprotonenresonanzsignale der zuvor reinen getrennten diastereomeren Substratformen 6a und 6b nach der Äquilibrierung mit Alkali.

Abb.6

Abb.7

In beiden Fällen stellt sich das gleiche Diastereomerenverhältnis ein; die Äquilibrierung verläuft somit vollständig und die höher schmelzende Form von 6 (Schmp.: 121°) ist die thermodynamisch stabilere.

Da bekannt ist, daß bei analogen Substitutionsprodukten R-X (R = α-Methyl-α-phenäthyl-) mit großem Rest X die erythro-Form die thermodynamisch stabilere ist, so z.B. bei den Tosylaten (X = Tos) [40] und bei den Chloriden (X = Cl) [28], wird auch hier der erythro-Form die größere thermodynamische Stabilität zugeschrieben. Nach der Definition von Cram [40] ergibt sich somit für die beiden Formen von 6 die folgende Charakterisierung:

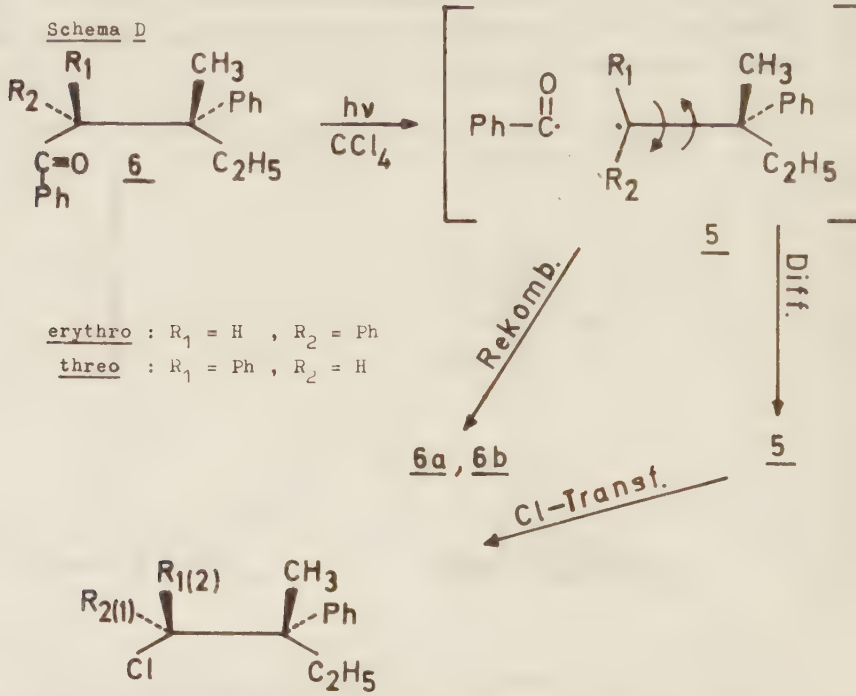
6a : R_1 = H , R_2 = Ph ; Schmp.: 121° = erythro

6b : R_1 = Ph , R_2 = H ; Schmp.: 91° = threo.

d. Photolyse von 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1) (6)

6 sollte bei der Bestrahlung mit UV-Licht in Analogie zu Desoxibenzoin (2a) gemäß Schema D zerfallen.

Schema D



erythro : R_1 = H , R_2 = Ph
threo : R_1 = Ph , R_2 = H

Für eine Bestimmung des "Aktivitätsmoduls" (s.S.10) ist hierbei lediglich die Rekombination zu 6 von Interesse. Bei 6a (erythro) und 6b (threo) sollte sich CIDNP vorwiegend im Signal des benzylischen H-Atoms zu erkennen geben; nach den Kaptein'schen Regeln [24] wäre hierfür verstärkte Absorption zu erwarten. Abb.8 zeigt das NMR-Spektrum von erythro-3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1) (6a) während der Photolyse in Tetrachlorkohlenstoff,

Abb.8

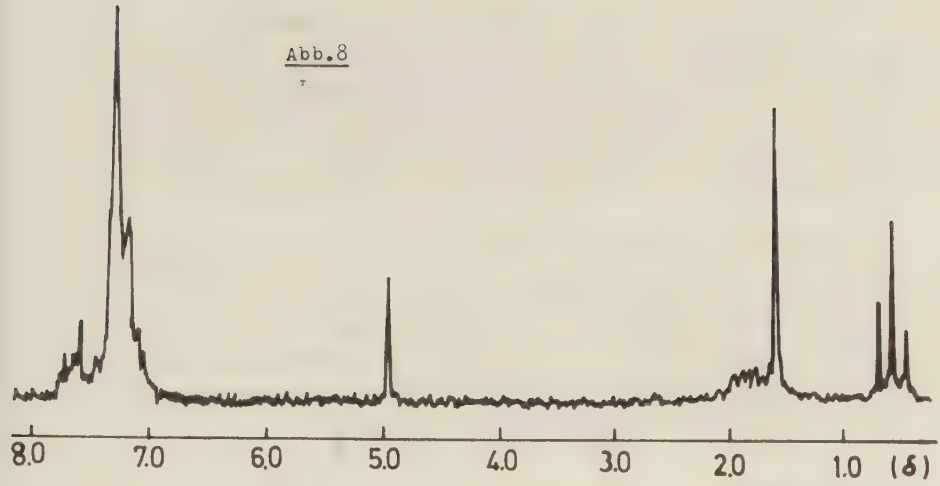
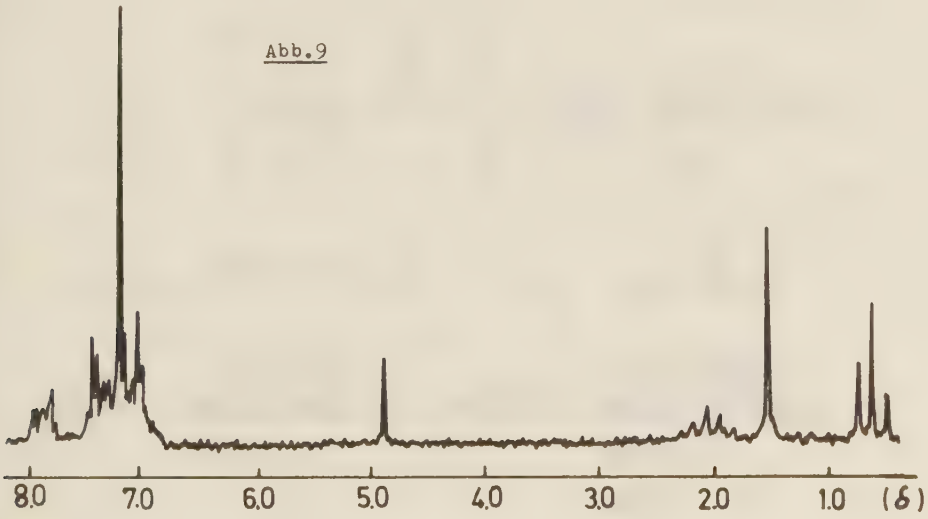


Abb.9 das entsprechende Spektrum von 6b.

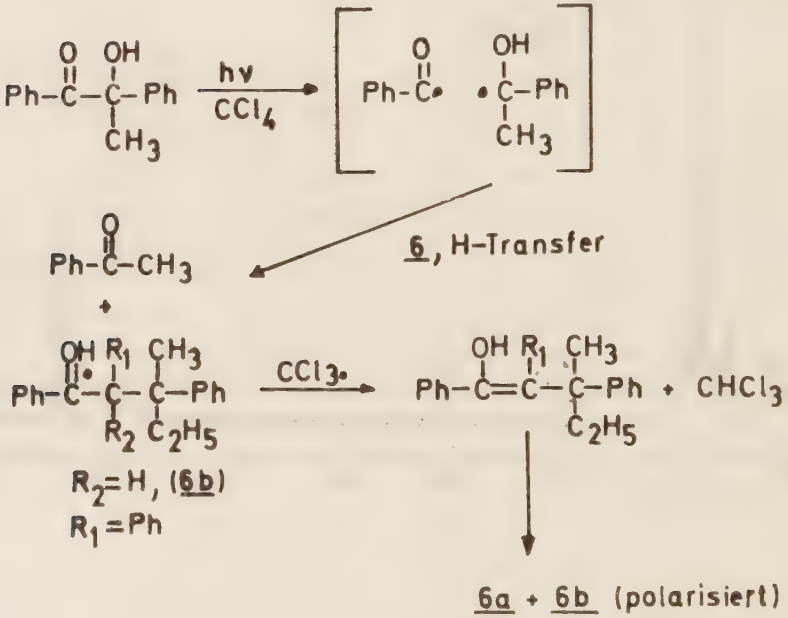
Abb.9



CIDNP wurde nicht beobachtet, ebenso keinerlei Umwandlung 6a ⇌ 6b. Zusätze an Sensibilisatoren (Benzophenon, Xanthon) sowie die Verwendung anderer Lösungsmittel (Benzol, Acetophenon) brachten ebenfalls kein positives Resultat. Überraschenderweise wurde selbst bei längerer Bestrahlung mit einem Niederdruckbrenner (Typ: HPK 125 / Q 600) keinerlei Zersetzung beobachtet.

Da 6 demnach offenbar nicht photolytisch gespalten wird wurde geprüft, ob sich eine Polarisation von 6 nicht durch eine "Startreaktion" erzeugen läßt. Als Starter schien α-Methylbenzoin (3b) geeignet, da es bei der Photolyse Hydroxyphenäthylradikale ergibt, die auf Carbonylverbindungen H-Atome übertragen können [35]. Es schien deshalb folgende Reaktionsfolge denkbar:

Schema E



Photolysiert man ein äquimolares Gemisch von α-Methylbenzoin (3b) und 6 (Diastereomerengemisch bzw. reine Substratformen 6a und 6b) so beobachtet man zunächst Emission der Methylprotonen von Acetophenon. Diese ist ca. 30 Sek. zu beobachten; nach ca. 60 Sek. geht sie in verstärkte Absorption über. Gleichzeitig beobachtet man bei δ = 7,3 ppm die Emission von Chloroform. Bei 6a und 6b wird weder CIDNP noch irgend eine andere Veränderung beobachtet.

Da beim Zerfall von reinem α-Methylbenzoin (3b) im Bezug auf die Polarisation von gebildetem Acetophenon die gleichen Effekte registriert werden [35], allerdings wesentlich schneller, scheint 6 lediglich den Zerfall von α-Methylbenzoin (3b) zu verzögern, indem es einen Teil der eingestrahlten Energie absorbiert, ohne jedoch selbst gespalten zu werden.

Das 6 weder erkennbare α-Spaltung noch CIDNP zeigt, könnte zwei Ursachen haben:

1. vollständige Desaktivierung der angeregten Tripletts,
2. vollständige Rekombination nach erfolgter α-Spaltung (Quantenausbeute der Spaltung = 0).

Offenbar kommt jedoch nur eine vollständige Desaktivierung in Betracht, da eine Rekombination in jedem Falle zu einer Umwandlung 6a ⇌ 6b führen sollte, was nicht beobachtet wird.

Analog verhält sich 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-butanon(1) (12); auch bei dieser Verbindung wird keine CIDNP beobachtet [41].

e. weitere Desoxibenzoinderivate

1. 1-Chlor-1,2,3-triphenyl-propanon(1) (13)

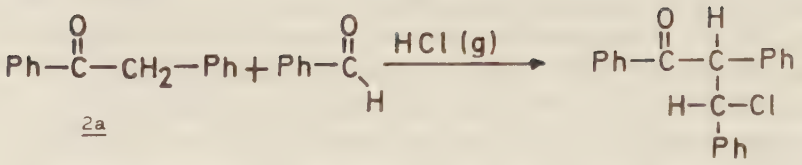
13 läßt sich durch Einleiten von Salzsäuregas in eine erwärmte Lösung von Desoxibenzoin (2a) in Benzaldehyd gemäß Schema F darstellen [42].

---

41) H.G.Nolting, Privatmitteilung.

42) A.Klages und E.Knoevenagel, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 447 (1898).

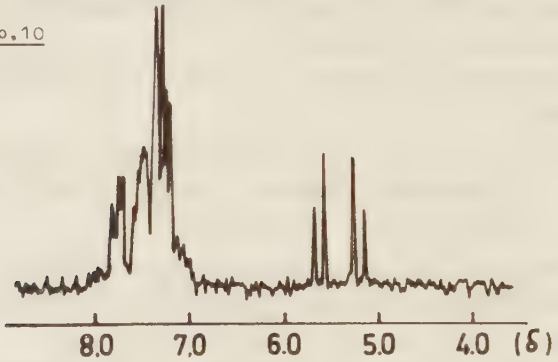
Schema F



2a 13

13 fällt nach der Versuchsvorschrift in einer reinen diastereomeren Form an, deren Konfiguration allerdings nicht bekannt ist. Abb.10 zeigt das während der Photolyse in Tetrachlorkohlenstoff registrierte NMR-Spektrum.

Abb.10

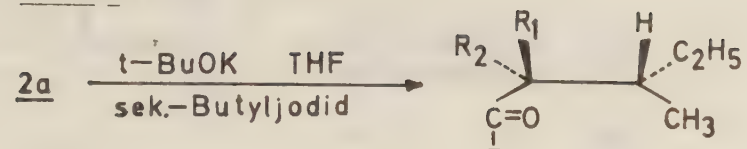


Während der Photolyse von 13 wurde keine CIDNP beobachtet. Sonstige Veränderungen im NMR-Spektrum traten nicht auf. Zusätze an Sensibilisatoren (Benzophenon, Xanthon) blieben ohne Einfluß, auch die Zugabe von Acetophenon bewirkte keine Veränderung während und nach der Photolyse in 13. Als Erklärung kann widerum nur eine Desaktivierung des angeregten Tripletts angenommen werden.

2. 3-Methyl-1,2-diphenyl-pentanon(1) (14)

14 läßt sich durch Reaktion von sek.-Butyljodid mit Desoxibenzoin (2a) gemäß Schema G darstellen.

Schema G



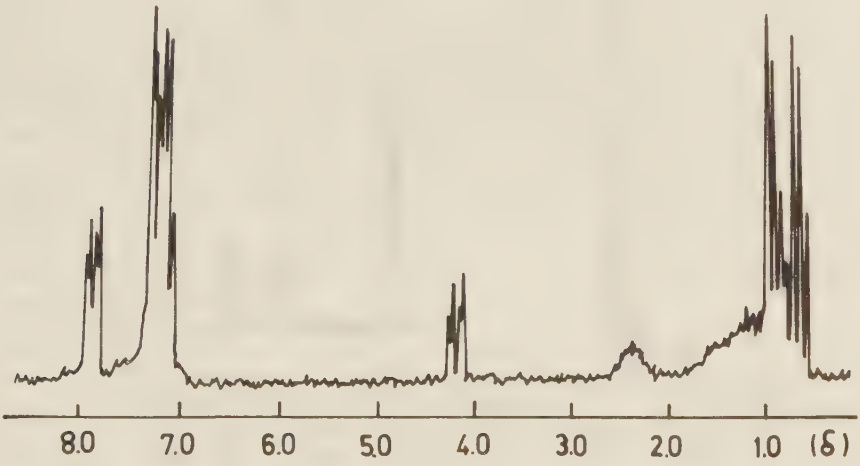
14

14a : R_1 = H , R_2 = Ph

14b : R_1 = Ph , R_2 = H

Laut NMR-Spektrum (Abb.11) fällt 14 bei der Synthese als Diastereomerengemisch im Verhältnis 2 / 3 an.

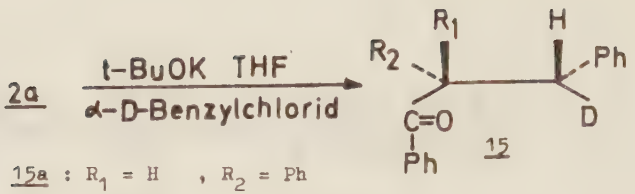
Abb. 11



Auch in diesem Fall wurde bei der Photolyse in Tetrachlorkohlenstoff keine CIDNP beobachtet. Das gleiche Ergebnis wurde auf Zusatz von Sensibilisatoren (Benzophenon, Xanthon) bzw. Acetophenon erhalten.

3. 3-Deutero-1,2,3-triphenyl-propanon(1) (15)

15 läßt sich analog Schema G aus α -Deutero-benzylchlorid und Desoxibenzoin (2a) darstellen.

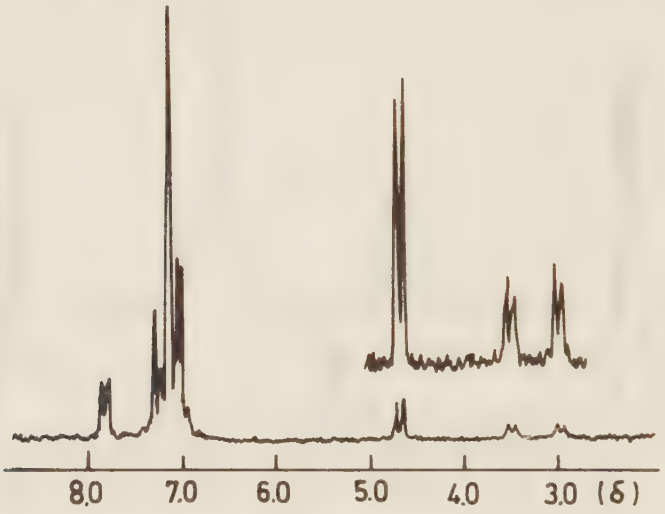


15a : R_1 = H , R_2 = Ph

15b : R_1 = Ph , R_2 = H

15 fällt bei der Synthese laut NMR-Spektrum (Abb.12) als Diastereomerengemisch im Verhältnis 1/1 an.

Abb.12

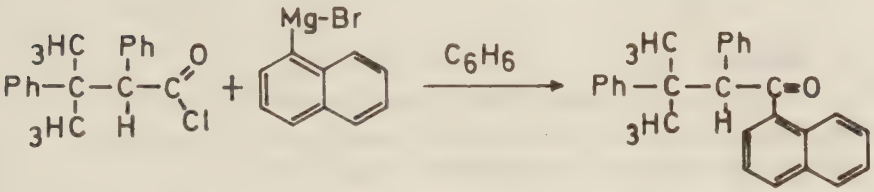


Auch in diesem Fall wurde während der Photolyse keine CIDNP beobachtet. Zusätze an Sensibilisatoren (Benzophenon, Xanthon) zeigten keinen Einfluß; ebenso trat auf Zusatz von Acetophenon während und nach der Photolyse keine Veränderung im NMR-Spektrum auf.

4. 3-Methyl-1-α-naphthyl-2,3-diphenyl-butanon(1) (16)

16 erhält man durch Umsetzen von 3-Methyl-2,3-diphenyl-buttersäurechlorid (17) mit α-Naphthylmagnesiumbromid gemäß Schema H.

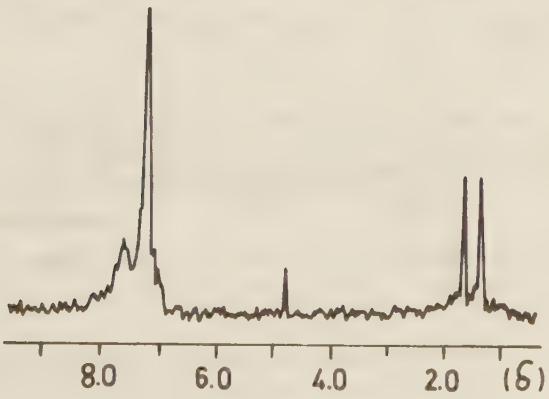
Schema H



17 16

Da die Versuche zur photolytischen α-Spaltung von 6 und 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-butanon(1) (12) offenbar auf Grund von Desaktivierungsvorgängen erfolglos verliefen, sollte anhand von 16 überprüft werden, ob sich dem n-π^* Übergang durch Ersatz des Benzoylrestes durch die α-Naphthoylgruppe vermehrt Energie zuführen läßt.
Abb.13 zeigt das NMR-Spektrum von 16 während der Photolyse in Tetrachlorkohlenstoff.

Abb.13

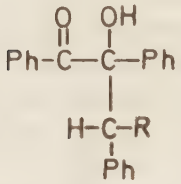


Bei der Photolyse von 16 wurde keine CIDNP beobachtet. Auch Xanthon als Sensibilisator bewirkte keine Veränderung des NMR-Spektrums. Nach beendeter Photolyse wurden, wie bei allen übrigen hier untersuchten Desoxibenzoinen, im NMR-Spektrum keine Veränderungen festgestellt.

II. Benzoine

Da bei der Photolyse diastereomerer Desoxibenzoinderivate keine CIDNP beobachtet wurde, wurde versucht, die angestrebten Untersuchungen an den diastereomeren Benzoinderivaten

α- Phenäthylbenzoin (18) bzw.
3-Deutero-2-hydroxy-1,2,3-triphenyl-propanon(1) (19)



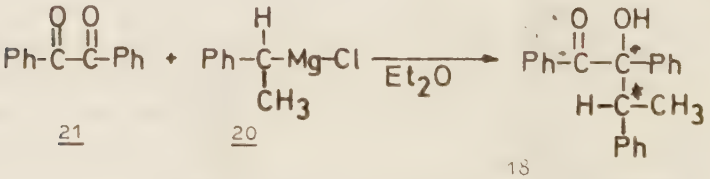
18 : R = CH_3

19 : R = D

durchzuführen.

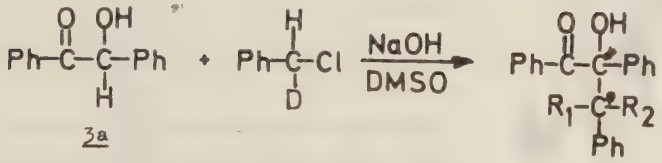
Man erhält 18 und 19 aus α-Phenäthylmagnesiumchlorid (20) und Benzil (21), bzw. α-Deutero-benzylchlorid und Benzoin (3a). Beide Synthesewege sind in den folgenden Schemata I und K dargestellt.

Schema I



21 20 18

Schema K



3a

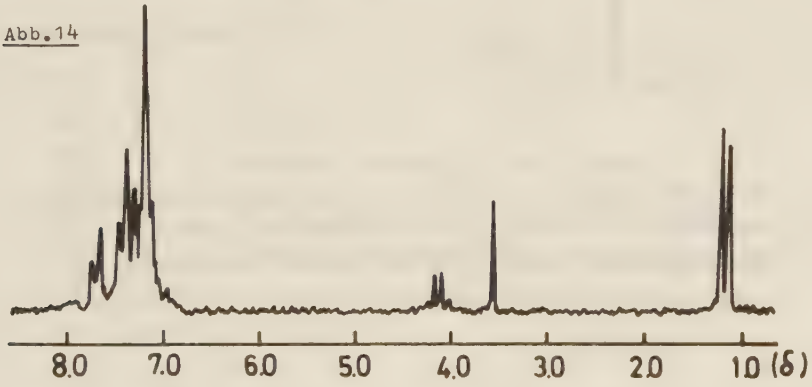
19

19a : R_1 = H , R_2 = D

19b : R_1 = D , R_2 = H

α-Phenäthylbenzoin (18) fällt bei der Synthese laut NMR anscheinend als ein Diastereomeres an, dessen Konfiguration nicht bekannt ist. Abb.14 zeigt das zugehörige, vor der Photolyse registrierte NMR-Spektrum.

Abb.14



Während der Photolyse wurde keine CIDNP beobachtet. Sensibilisatoren (Benzophenon, Xanthon) als Zusatz bewirkten keine Veränderung. Das NMR-Spektrum erscheint nach beendeter Photolyse unverändert.

Ein äquimolarer Zusatz an Acetophenon bewirkt das Auftreten einer $CHCl_3$-Emission, Acetophenon selbst wird nicht polarisiert.

Abb.15 zeigt die auf äquimolaren Zusatz von Acetophenon registrierte Emission von polarisiertem Chloroform.

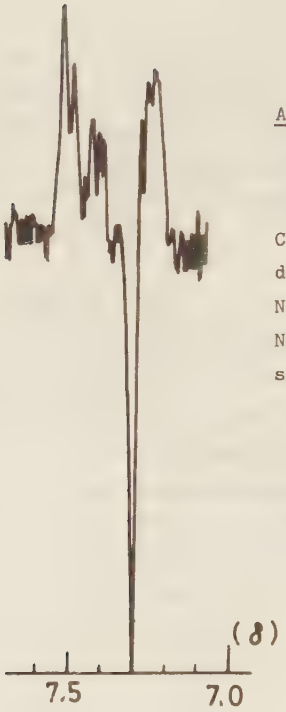


Abb.15

CIDNP wird auch nicht für die Signale des α-Phenäthylbenzoins (18) registriert. Nach Beendigung der Photolyse ist im NMR-Spektrum keine Veränderung festzustellen.

CIDNP war hingegen zu erwarten für 19, da die entsprechende undeuterierte Verbindung als "CIDNP-aktiv" bekannt ist [35]. Analog letzterer sollte 19 gemäß Schema L zerfallen.

Schema L

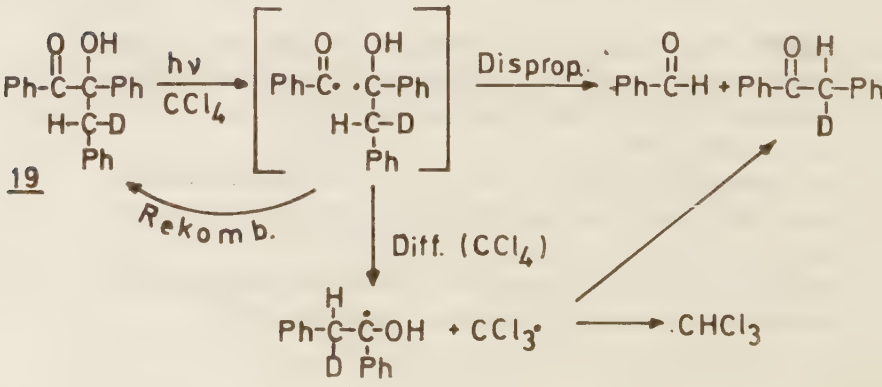
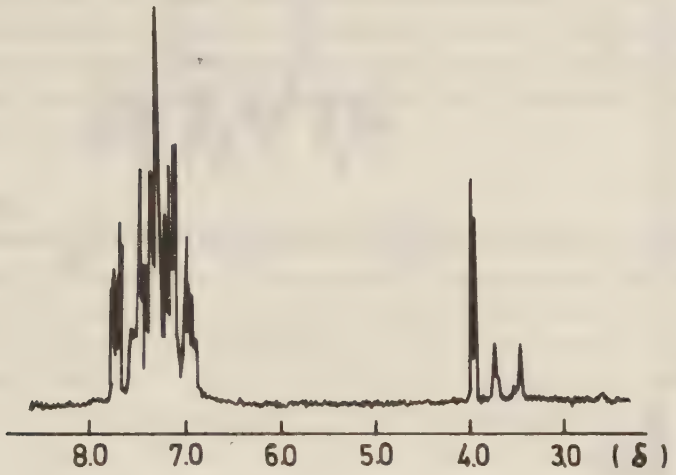


Abb.16 zeigt das vor der Photolyse registrierte NMR-Spektrum.

Abb.16



Das Diastereomerengemisch (V = 1/1) zeigt bei der Photolyse CIDNP bei:

δ = 7,3 (s) Emission ($CHCl_3$)

δ = 9,8 (s) verstärkte Absorption (Benzaldehyd)

δ = 4,1 (s) verstärkte Absorption (α-D-Desoxibenzoin)

δ = 3,4 (s) verstärkte Absorption (Rekombinationsprodukt)

δ = 3,73 (s) verstärkte Absorption (Rekombinationsprodukt), dargestellt in den Abb.17, 18, 19, 20.

Abb.17

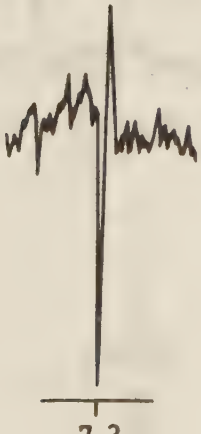


Abb.18

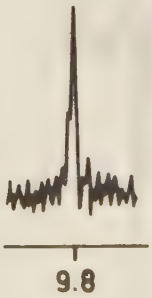


Abb.19

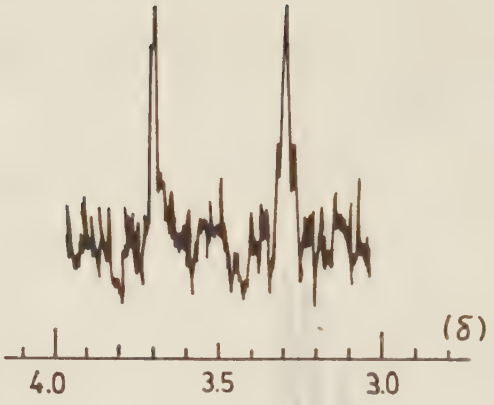
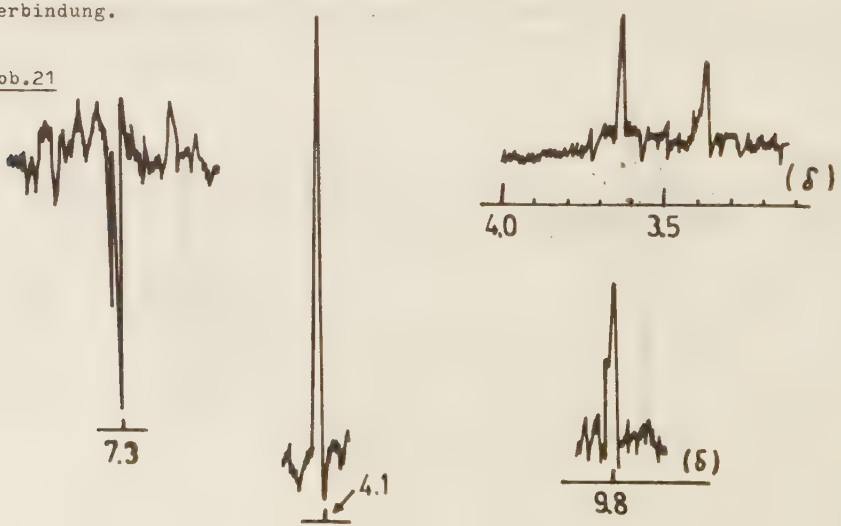


Abb.20

Wie ein Vergleich mit Abb.21 (dem CIDNP-Spektrum von α -Benzyl-benzoin (3d)) zeigt, entspricht die CIDNP der der undeuterierten Verbindung.

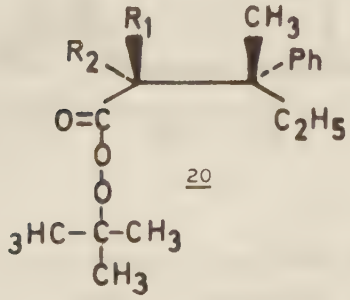
Abb.21



Trotz des positiven CIDNP-Befundes eignet sich 19 dennoch nicht für die angestrebten Untersuchungen, da eine Trennung des Diastereomerengemisches aussichtslos erscheint und Verfahren für eine stereospezifische Synthese von 19 ebenfalls nicht bekannt sind.

III. Darstellung und Photolyse eines diastereomeren Peresters

Da die beschriebenen diastereomeren Desoxibenzoine und Benzoine - bis auf das aus anderen Gründen ungeeignete 3-Deutero-2-hydroxy-1,2,3-triphenyl-propanon(1) (19) - keine α-Spaltung eingingen, wurde versucht, das zu diastereomerer Produktbildung befähigte 2-Methyl-2,3-diphenyl-butylradikal (5) durch Photolyse von 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäure-tert.-butyl-perester (20)



20

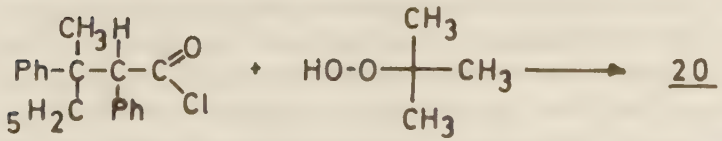
20a : R_1 = H , R_2 = Ph

20b : R_1 = Ph , R_2 = H

zu erzeugen.

20 erhält man aus 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäurechlorid (11)und tert.-Butylhydroperoxid gemäß Schema M.

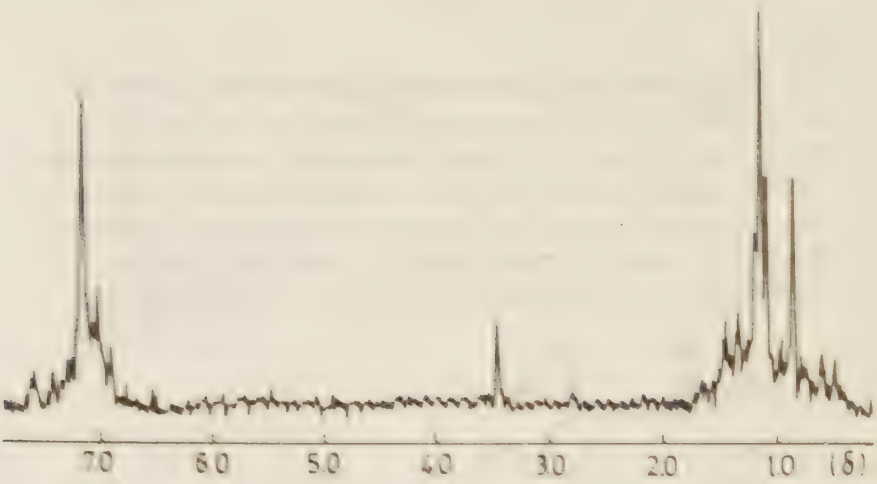
Schema M



11

Abb.11 zeigt das PMR-Spektrum des Diastereomerengemisches von 22 vor der Photolyse.

Abb.11



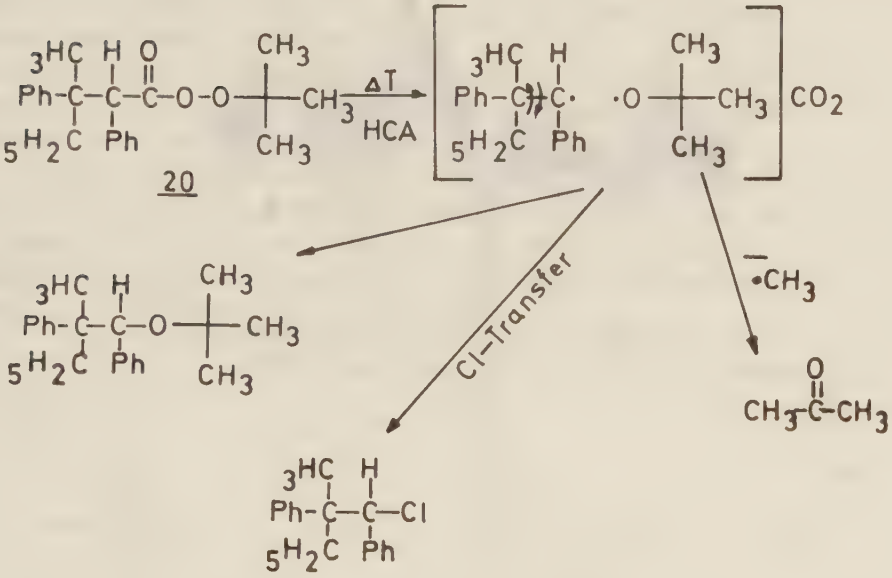
Während der Photolyse von 20 in Tetrachlorkohlenstoff wurde keine HCl-Bildung beobachtet, Veränderungen an den NMR-Signalen (Zu- oder Abnahme irgendwelcher Peaks) wurden nicht beobachtet. Auch Zusätze an Sensibilisatoren (Benzophenon, Acetophenon) veränderten die Befunde nicht.

Ursache ist vermutlich, daß der Ketoester (21) vor seiner Photolyse nicht rein isoliert werden konnte (er fällt als Öl an); es besteht somit die Möglichkeit, daß vorhandene Verunreinigungen erhebliche Lichtmengen absorbieren. Bei genügend langer Einstrahlungsdauer (ca. 30 Min.) kann unter Verwendung von Sensibilisatoren sollte eine jedoch zumindestens ein langsamer Verfall bemerkbar machen.

Ist dies jedoch nicht der Fall ist, liegt auch hier die Vermutung nahe, daß, bedingt durch die "Größe" des Moleküls, die eingestrahlte Energie in Form von Schwingungsenergie an die Umgebung abgegeben wird.

Es wurde deshalb auch die Thermolyse von 20 untersucht. Gemäß Schema N scheint folgender Zerfallsmechanismus denkbar.

Schema N



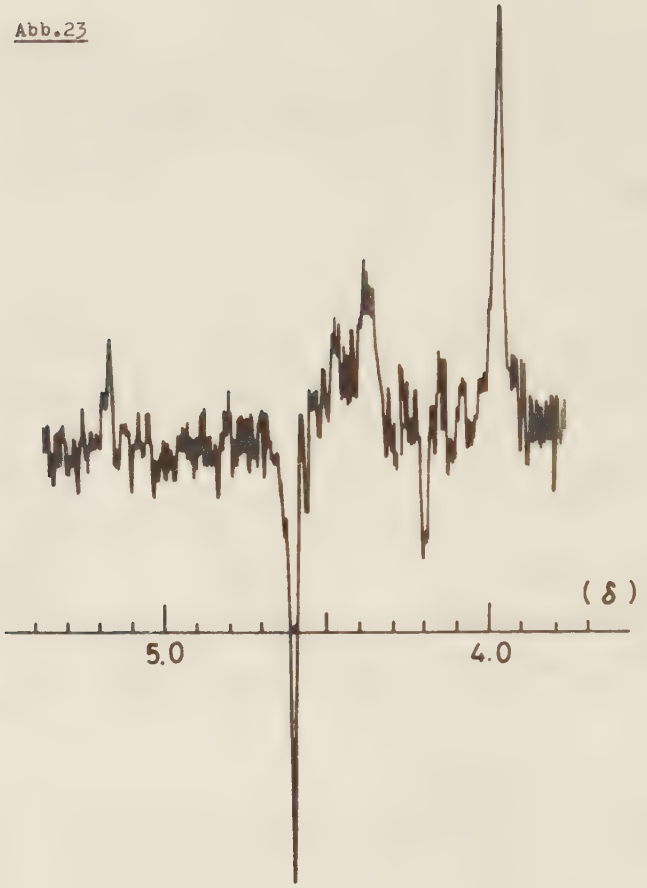
20

Abb.23 zeigt das während der Thermolyse von 20 registrierte CIDNP-Spektrum (148°, Solvens : Hexachloraceton).

Es werden CIDNP-Signale beobachtet bei:

δ = 4,6 ppm (Emission), stark
δ = 4,0 ppm (verstärkte Absorption), mäßig stark
δ = 5,2 ppm (verstärkte Absorption), schwach
δ = 4,3 ppm (verstärkte Absorption), schwach
δ = 4,12 ppm (Emission), schwach.

Abb.23



Diese Signale zeigen einen unterschiedlichen zeitlichen Verlauf der CIDNP.Man beobachtet zuerst die verstärkte Absorption bei δ = 4,0 ppm, welche nach ca. 30 Sek. vollständig abgeklungen ist. Nach ca. 15 Sek. tritt die Emission bei δ = 4,6 ppm auf. Gleichzeitig beobachtet man verstärkte Absorption bei δ = 4,3 und δ = 5,2 ppm. Alle CIDNP-Effekte sind nach einer Minute vollständig abgeklungen. Eine Polarisation im Bereich der Methylprotonenresonanz des gebildeten Acetons wurde nicht beobachtet.

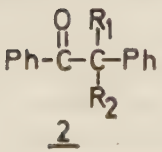
Eine Zuordnung der registrierten CIDNP-Signale erwies sich als nicht möglich, da bei den Resonanzen der CIDNP-Signale nach der Reaktion keine NMR-Signale registriert werden (zu geringe Produktbildung). Da demnach R_{Ges} nicht zu ermitteln war, wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

E. Diskussion

Bei den diastereomeren Substratformen der in Abschn.C photolysierten Ketone wurde lediglich bei 3-Deutero-2-hydroxy-1,2,3-triphenyl-propanon(1) (19) CIDNP beobachtet.
Aussagen über etwaige Anteile "CIDNP-aktiver" bzw. "CIDNP-inaktiver" Radikalpaare sind dennoch nicht möglich, da es bei letzterem nicht gelingt, die diastereomeren Substratformen zu trennen und derzeit auch keine Möglichkeit ersichtlich ist, 19 stereospezifisch, z.B. asymmetrische Induktion, darzustellen.
Bei der Thermolyse des Peresters (20) wurde zwar ebenfalls CIDNP gefunden, diese kann aber nicht eindeutig zugeordnet werden, zumal Perester auch nicht unbedingt radikalisch zerfallen müssen [43].

Bei allen substituierten Desoxibenzoinen und Benzoinen zeigt sich, daß mit zunehmendem Substituionsgrad Schwierigkeiten bei der α-Spaltung auftreten. Tab.1 zeigt dies am Beispiel der substituierten Desoxibenzoine; ein positiver CIDNP-Befund wird hierbei durch +, ein negativer durch - symbolisiert.

Tab.1



2

Verbindung	CIDNP-Befund	
2a : R_1 = H, R_2 = H	+	
2b : R_1 = H, R_2 = CH_3	+	
2c : R_1 = H, R_2 = C_2H_5	+	34)
2d : R_1 = H, R_2 = C_6H_5	+	34)
2e : R_1 = H, R_2 = α-Cl-benzyl	-	
2f : R_1 = H, R_2 = α-D-benzyl	-	
2g : R_1 = H, R_2 = i-C_3H_7	-	
2h : R_1 = H, R_2 = 2-Methyl-2-phenyl-propyl	-	
2i : R_1 = H, R_2 = 2-Methyl-2-phenyl-butyl	-	
2k : R_1 = CH_3, R_2 = CH_3	+	34)
2l : R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5 (+) $CHCl_3$/E		44)

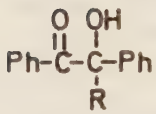
CIDNP wird nur bei den Monosubstitutionsprodukten 2a bis 2d und bei dem Disubstitutionsprodukt 2k beobachtet. Mit wachsender

---

43) L.Wilde, Diplomarbeit, Göttingen 1972.
44) K.Czempik, unveröffentlicht.

Zahl der C-Atome in R_2 wird mit dem hier angewandten Photolyseverfahren keine CIDNP mehr beobachtet. Offenbar ist bereits mit $R_2 = CH_2C_6H_5$ die Grenze von noch messbaren CIDNP-Effekten erreicht.
Für die disubstituierten Produkte des Desoxibenzoins kann auf Grund der Tatsache, daß für 2l nur noch Polarisation von Chloroform beobachtet wird, dieses Beispiel ebenfalls als Grenzfall angesehen werden.
Ähnliches findet man für die Substitutionsprodukte des Benzoins (Tab.2).

Tab.2



3

Verbindung	CIDNP-Befund
3a : R = H	+
3b : R = CH_3	+
3c : R = C_2H_5	+ [35]
3d : R = C_2H_4OH	+ [35]
3e : R = $CH_2C_6H_5$	+ [35]
3f : R = α-D-benzyl	+
3g : R = i-C_3H_7	(+) $CHCl_3$/E [35]
3h : R = α-Phenäthyl	(+) $CHCl_3$/E auf Zus. v. Acetophenon

Eindeutige CIDNP-Effekte werden bei den Verbindungen 2a - f beobachtet. Die Beispiele 3g und 3h stellen offenbar Grenzfälle dar; bei α-Phenäthylbenzoin (18) wird selbst die Chloroform-Emission nur noch auf Zusatz äquimolarer Mengen von Acetophenon beobachtet. Eine Verzweigung im Kohlenstoffgerüst des α-Substituenten R führt offenbar bei den Benzoinen ebenso wie bei den Desoxibenzoinen dazu, daß keine CIDNP-Effekte mehr beobachtet werden.
Für eine NMR-spektroskopische Unterscheidbarkeit der Diastereomeren, lassen sich bei den Homologen des Benzoins und des Desoxibenzoins derartige Verzweigungen im Kohlenstoffgerüst jedoch nicht vermeiden.
Eine α-Spaltung durch Erhöhung der Lichtintensität, z.B. um den Faktor 10, zu erzwingen, ist bei der hier verwendeten Apparatur nicht möglich, da derart starke Brenner einen zu großen Brennfleck aufweisen.

F. Zusammenfassung

Im Zuge der Untersuchungen im Bezug auf CIDNP-Effekte bei der photolytischen α-Spaltung diastereomerer Ketone wurden eine Reihe von substituierten Desoxibenzoinen (6, 13, 14, 15, 16) und Benzoinen (18, 19)untersucht.
Positive CIDNP-Befunde wurden hierbei lediglich bei dem Benzoinderivat 3-Deutero-2-hydroxy-1,2,3-triphenyl-propanon(1) (19) beobachtet. Aus den in Abschn.D,II dargelegten Gründen ist 19 jedoch zur Bestimmung des "Aktivitätsmoduls" (A_{SC}) ungeeignet. Alle übrigen hier untersuchten Benzoin -und Desoxibenzoinderivate zeigen, offenbar wegen der in Abschn.E angestellten Betrachtungen, keine -oder nur sehr stark "verminderte"-CIDNP-Effekte (18).
Des Weiteren wurde die Photolyse und die Thermolyse des 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäure-ter.-butylperesters (20) untersucht. CIDNP wurde hierbei nur bei der Thermolyse beobachtet. Aus den in Abschn.D,III dargelegten Gründen ist auch diese Verbindung zur Bestimmung des "Aktivitätsmoduls" ungeeignet, so daß derzeit keine Aussagen in Bezug auf "CIDNP-aktive" bzw. "CIDNP-inaktive" Radikalpaare möglich sind.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

A. Allgemeines

Alle Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden "Uvasole" der Fa. Merck (Darmstadt) verwendet.

Zur Registrierung der Spektren dienten folgende Geräte:

IR : Infrarotspektrometer, Modell IR 8, der Fa. Beckmann Instruments, Inc, Fullerton, California.

NMR : "Varian HA 100" der Fa. Varian Associates, Palo Alto, California.
Für die CIDNP-spektroskopischen Untersuchungen wurde ein "Varian A 60" - Gerät derselben Firma benutzt.

Die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale sind in δ-Werten angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard. Die Angaben über die Aufspaltungen der Signale (eingeklammerte Symbole hinter der δ-Werten) bedeuten:

s = Singulett
d = Dublett
t = Triplett
q = Quadruplett
m = Multiplett

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Fa. Büchi (Flawil Schweiz) ermittelt. Schmelz- und Siedepunkte blieben unkorrigiert. Die Analysen führte das Mikroanalytische Laboratorium des Organisch-chemischen Institutes der Universität Göttingen aus.

B. Darstellung der untersuchten Verbindungen

I. Desoxibenzoine

1. 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1)

a. Phenylessigsäurechlorid [45]

27,2 g (0,2 Mol) Phenylessigsäure werden mit einem Überschuß an Thionylchlorid versetzt und eine Std. unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird i.Vak. abdestilliert, der Rückstand wird fraktioniert. Ausbeute: 29 g (94%). $Sdp._{14}$: 90°.

b. Desoxibenzoin [46]

16 g (0,12 Mol) fein gepulvertes Aluminiumchlorid werden zu 160 g (2 Mol) abs. Benzol gegeben. Unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser werden 15,5 g (0,1 Mol) Phenylessigsäurechlorid so zugetropft, daß die Innentemperatur 20° nicht überschreitet. Man rührt noch eine Std. nach und läßt über Nacht stehen. Anschließend gießt man auf ca. 100 g zerstoßenes Eis und bringt fest ausgeschiedenes Aluminiumhydroxid mit konz. Salzsäure in Lösung. Die organ. Schicht wird abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser, 2-proz. Natronlauge und nochmals mit Wasser gewaschen. Das Benzol wird i.Vak. entfernt, der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb.: 17,6 g (90%). Schmp.: 60°.

c. Äthyldesoxibenzoin [47]

2,4 g (0,1 Mol) Natrium werden mit 46 g (1 Mol) abs. Äthanol übergossen. Zu der Reaktionslösung gibt man 19,6 g (0,1 Mol) fein gepulvertes Desoxibenzoin. Anschließend wird ca. fünf Min. erwärmt. Nach dem Erkalten werden zu der klaren Lösung 15,6 g (0,1 Mol) Äthyljodid langsam zugetropft und 15 Min. zum Sieden erhitzt.

---

45) Organikum, VEB Verlag der Wissenschaft, 7.Auflg. Berlin (1967) S.: 467.

46) ebenda S.: 348.

47) V.Meyer und L.Oelkers, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 1299 (1888).

Das Lösungsmittel wird i.Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, mehrmals mit wasser gewaschen, die äther. Phase über Natriumsulfat getrocknet und der Äther i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb.: 15,5 g (70%). Schmp.: 58°.

d. 2-Methyl-1,2-diphenyl-butanon(1)

22,4 g (0,1 Mol) trockenes Äthyldesoxibenzoin werden in 100 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe von 13,3 g (0,1 Mol) Kalium-tert.Butanolat wird das Gemisch 15 Min. erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 14,2 g (0,1 Mol) Methyljodid langsam zugetropft und anschließend eine Std. zum Sieden erhitzt. Zur vollständigen Methylierung wird noch einmal mit 4,5 g (0,04 Mol) Kalium-tert. Butanolat metalliert und mit 5,7 g (0,04 Mol) Methyljodid versetzt. Anschließend wird das Tetrahydrfuran i.Vak. entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, die äther. Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird fraktioniert. Ausb.: 16,9 g (71%). Sdp.$_{0,1}$: 115°.

e. Monochlordimethyläther[48]

Durch eine eisgekühlte Lösung von 175 g (5,45 Mol) abs. Methanol und 450 g (4,2 Mol) 35-proz. Formaldehyd wird unter starkem Rühren zwei Std. lang ein kräftiger Strom trockenes Salzsäuregas geleitet. Nach etwa einer Std. beginnt sich die Ätherphase abzuscheiden. Anschließend wird zur vollständigen Phasentrennung die Reaktionslösung mit Calziumchlorid gesättigt. Man trennt die organ. Phase ab, trocknet über Calziumchlorid und entfernt überschüssiges Salzsäuregas unter geringem Vakuum. Anschließend wird destilliert, wobei das Calziumchlorid die

---

48) H.Gillman, Org.Syntheses, Coll.Vol.I, 364 (1932).

Siedesteine ersetzt. Ausb.: 196 g (88%). Sdp.: 55-60°.

f. Triphenylmethoxymethylphosphoniumchlorid [49,50]

52,4 g (0,2 Mol) Triphenylphosphin werden in 100 ml abs. Benzol gelöst und 16,1 g (0,2 Mol) Monochlordimethyläther zugegeben. Anschließend wird 60 Std. auf 50° erwärmt. Der dicke Kristallbrei wird abgesaugt, mehrmals mit Benzol und Äther nachgewaschen, in Chloroform aufgenommen und anschließend mit Essigester wieder ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und über Nacht im Hochvakuum (0,01 Torr) bei 80° Ölbadtemperatur getrocknet. Ausb.: 57 g (83%). Schmp.: 201-202°.

g. 1-Methoxy-3-methyl-2,3-diphenyl-penten(1)

Unter Stickstoffatmosphäre gibt man zu einer Suspension von 6,84 g (20 mMol) Triphenylmethoxymethylphosphoniumchlorid in 50 ml abs. Äther 19,6 ml einer 1,02-molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan. Unter leichtem Erwärmen färbt sich die Lösung zunächst orangerot und schließlich rot. Nach ca. einer Std. wird eine Lösung von 2,38 g (10 mMol) 2-Methyl-1,2-diphenyl-butanon(1) in 40 ml abs. Äther portionsweise zugegeben. (Wegen der sterischen Hinderung des eingesetzten Ketons wurde zur Steigerung der Ausbeute ein äquimolarer Überschuß an Ylid eingesetzt) Anschließend wird unter Stickstoff und Rühren eine Woche zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich ein graubrauner Niederschlag ab (Triphenylphosphinoxid). Man filtriert ab, wäscht mit Äther nach, extrahiert die äther. Phase mehrmals mit Wasser und trocknet über Kaliumcarbonat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein rotbraunes Öl, das durch Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin verunreinigt ist. Durch Säulenchromatographie an Silikagel (neutral), Laufmittel Äther/Petroläther (1/3) wird das Produkt

---

49) U.Schöllkopf, Angew.Chemie, 71, 260 (1959).
U.Schöllkopf in "Neuere Methoden", Bd. 3, 92 (1959).

50) J.L.Erickson, J.org.Chemistry, 23, 670 (1958).

zunächst vorgereinigt; anschließend wird fraktioniert.
Ausb.: 2,5 g (90%). Sdp.$_{0,01}$: 108-110°.

NMR: (Alkylrest) $-CH_3$: 1,3; 1,32 δ (s), $-CH_3$: 0,75; 0,87 δ (t)
(CCl_4) $-CH_2-$: 1,3 - 2,0 δ (m)
=CH : 6,0; 5,8 δ (s)
$-O-CH_3$: 3,4 δ (s)

IR: C=C : 1640 cm^{-1}
(Film) $-O-CH_3$: 1180 cm^{-1}

h. 3-Methyl-2,3-diphenyl-pentanal(1)

2,5 g (9 mMol) 1-Methoxy-3-methyl-2,3-diphenyl-penten(1) werden zusammen mit 50 ml Methanol und 25 ml halbkonz. Salzsäure über Nacht bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit verd. Natronlauge und Wasser säurefrei gewaschen und die organ. Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird fraktioniert. Ausb.: 2,2 g (98%). Sdp.$_{0,05}$: 121-123°.

NMR: (Alkylrest) $-CH_3$: 1,38; 1,5 δ (s), $-CH_3$: 0,65; 0,72 δ (t)
$-CH_2-$: 1,6 - 2,3 δ (m)
$-C-\underline{H}$: 3,57; 3,66 δ (d)
$O=C-\underline{H}$: 8,5; 9,0 δ (d)

IR: C=O : 1715 cm^{-1}
(Film)

i. 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäure [51]

2,2 g (8,1 mMol) 3-Methyl-2,3-diphenyl-pentanal(1) werden zusammen mit 1,2 g Kaliumpermanganat und 0,4 g Natriumcarbonat in 30 ml Wasser solange erhitzt, bis die Permanganatfarbe verschwunden ist (ca. eine Std.). Die erkaltete Lösung wird mit

---

51) Organikum, VEB Verlag der Wissenschaft, 7.Auflg. Berlin (1967), S.: 381.

halbkonz. Schwefelsäure bis pH 1,2-2 angesäuert; ausgefallenes Mangandioxid wird durch Zugabe von Bisulfitlauge gelöst. Anschließend wird mit Äther extrahiert, die äther. Phase mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel i.Vak. entfernt worden ist, erhält man ein farbloses Öl, das sich beim Stehenlassen verfestigt. Ausb.: 1,6 g (70%).

NMR (100 MHz):

($CDCl_3$) (Alkylrest) $-CH_3$: 1,38; 1,44 δ (s), $-CH_3$: 0,55; 0,59 δ (t)
$-CH_2-$: 1,2 - 2,0 δ (m)
$-C-\underline{H}$: 3,76; 3,78 δ (s)
$-COO-H$: 11,25 δ (s); H/D-Austausch

IR:

(Film) C=O : 1710 cm^{-1}

Aus dem Intensitätsverhältnis der NMR-Signale folgt, daß beide diastereomeren Formen im Verhältnis 1/1 gebildet werden. Durch sechsmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan läßt sich eine diastereomere Substratform rein isolieren. Schmp.: 168°.

NMR (100 MHz):

($CDCl_3$) (Alkylrest) $-CH_3$: 1,44 δ (s), $-CH_3$: 0,55 δ (t)
$-CH_2-$: 1,2 - 2,0 δ (m)
$-C-\underline{H}$: 3,78 δ (s)
$-COO-H$: 11,25 δ (s); H/D-Austausch

k. 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäurechlorid

2,68 g (10 mMol) 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäure werden mit einem Überschuß an Thionylchlorid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid i.Vak. bei 25° Wasserbadtemperatur entfernt und das Produkt mehrmals mit abs. Benzol von Feuchtigkeitsresten befreit. Man erhält ein zähflüssiges, gelbes Öl, welches für die weitere Umsetzung eingesetzt wird. Rohausb.: 2,5 g (80%).

IR: C=O : 1815 cm^{-1}
(Film)

NMR: (Alkylrest) $-C-\underline{H}$: 4,0 δ (s)

l. 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1) +)

2,5 g (8 mMol) 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäurechlorid werden in 50 ml abs. Benzol gelöst und unter Stickstoffatmosphäre mit 40 ml einer 0,64 molaren Diphenylcadmiumlösung in Äther [52)] versetzt. Man rührt ca. 10 Min. und erhitzt anschließend zwei Std. zum Sieden. Ein weißer Niederschlag fällt aus, die überstehende Lösung ist gelb gefärbt. Man filtriert ab, wäscht die organ. Phase mit verd. Salzsäure, verd. Natronlauge und Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erhält man einen gelben Feststoff. Dieser wird zunächst durch Säulenchromatographie an Silikagel (neutral), Laufmittel: Äther/Petroläther (1/6), gereinigt.(RF-Wert für 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1) = 0,7; Verunreinigungen = 0,3). Man erhält nach der Säulenchromatographie ein hellgelbes Öl, welches sich beim Stehenlassen langsam verfestigt und später für die Trennung der Diastereomeren verwendet wird. Ausb.: 2 g (60%).

m. Darstellung der Diphenylcadmiumlösung [52,a,b)]

6 g (0,25 Mol) Magnesiumspäne werden mit 20 ml abs. Äther übergossen. Anschließend gibt man 40 g (0,25 Mol) frisch destilliertes Brombenzol, gelöst in 175 ml abs. Äther vorsichtig hinzu. Nach Anspringen der Reaktion wird die Zugabe über eine Std. fortgesetzt. Schließlich wird noch 1/2 Std. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Unter Eiskühlung und Stickstoffatmosphäre werden in die Grignard-Reagenzlösung 14,2 g (0,09 Mol) trockenes Cadmiumchlorid portionsweise eingetragen. Man läßt 10 Min. rühren und erhitzt anschließend zwei Std. zum Sieden. Nach Absitzen des grauen Niederschlages ist ist die überstehende Lösung gelb gefärbt. Sie ist 0,64 molar an Diphenylcadmium.

+) Anm.: Diastereomerengemisch.

52a) J.Cason, Am.Soc. 68, 2078 (1946).

52b) J.Cason, Chem.Reviews, 40, 15 (1947).

n. Diastereomerentrennung von 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1)

Die Diastereomerentrennung von 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1) wird durch präparative Dünnschichtchromatographie vollzogen.

Als Beschichtungsmaterial dient Silikagel PF 254 der Fa. Merck (Darmstadt). Die Schichtdicke beträgt 1,5 mm. Als Laufmittel wird ein Äther/Petroläthergemisch (3/70) verwendet. Die RF-Werte der diastereomeren Substratformen betragen 0,78 bzw.0,53. Jede Platte (25x40 cm) wird maximal mit 200 mg Substanz beladen. Jeweils 10 derart präparierte Platten werden für 35-40 Min. dem Laufmittel ausgesetzt. Nach dem Antrocknen werden die beiden Zonen für sich sorgfältig abgeschabt und as Produkt mit je 250 ml Tetrachlorkohlenstoff eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erhält man je 950 mg der reinen getrennten diastereomeren Substratformen. Die eine Form wird aus Petroläther (Schmp.: 121°), die andere aus Methanol/wasser (Schmp.: 91°) umkristallisiert.Die Zuordung von RF-werten und Schmelzpunkten ergibt: RF-Wert: 0,78 = Schmp.:121°; RF-Wert: 0,53 = Schmp.: 91°.

NMR (100 MHz): (Alkylrest) $-CH_3$: 1,59 δ(s), $-CH_3$: 0,58 δ(t)
(CCl_4) $-CH_2-$: 1,78 δ(m)
Schmp.: 121° $-C-H$: 4,98 δ(s)

IR:
(KBr-Pille) C=O : 1680 cm^{-1}

NMR (100 MHz): (Alkylrest) $-CH_3$: 1,57 δ(s), $-CH_3$: 0,63 δ(t)
(CCl_4) $-CH_2-$: 2,07 δ(m)
Schmp.: 91° $-C-H$: 4,96 δ(s)

IR:
(KBr-Pille) C=O : 1680 cm^{-1}

C-H Best.: (Diastereomerengemisch)

$C_{24}H_{24}O$ (328,458) Ber.: C 87,76 H 7,36
gef.: C 87,76 H 7,32

a. Konfigurationszuordnung

Die Konfigurationszuordnung wurde anhand von Äquilibrierungsversuchen mit Tetradeuteromethanol/Natrium-tetradeuteromethanolat getroffen, da 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1) keine Bayer-Villiger Umlagerung eingeht.
Jeweils 10 mg der reinen getrennten diastereomeren Substratformen werden im NMR-Röhrchen in einem ml Tetradeuteromethanol gelöst und mit je einem Körnchen Natrium versetzt. Anschließend wird vier Tage auf 50° erwärmt und die Einstellung des Gleichgewichtes NMR-spektroskopisch registriert. In beiden Fällen stellt sich das gleiche Verhältnis V=1,43 ein, wobei die höher schmelzende Form (Schmp.: 121°) angereichert erscheint, somit also die thermodynamisch stabilere ist. In Analogie zu aus der Literatur bekannten befunden [28,40] wird daher folgende Zuordnung getroffen:

Schmp.: 121° = erythro,
Schmp.: 91° = threo.

Für die photolytischen Untersuchungen wurden jeweils 0,025 molare Lösungen der reinen Substratformen in sauerstoffreien Lösungsmitteln verwendet.

2. 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-butanon(1) [41]

3-Methyl-1,2,3-triphenyl-butanon(1) wurde von H.G.Nolting [41] ähnlich 3-Methyl-1,2,3-triphenyl-pentanon(1) dargestellt. Schmp.: 132°.

NMR (100 MHz): (Alkylrest) $-CH_3$: 1,60 δ (d)
(CCl_4) $-C-H$: 4,96 δ (s)

IR:
(KBr-Pille) C=O : 1680 cm^{-1}

C-H Best.:
$C_{23}H_{22}O$ (314,43) Ber.: C 87,59 H 7,05
gef.: C 87,6 H 6,91

3. 3-Chlor-1,2,3-triphenyl-propanon(1) [42)]

3,82 g (0,02 Mol) Desoxibenzoin werden unter gelindem Erwärmen in 2,1 g (0,02 Mol) Benzaldehyd gelöst. Anschließend wird unter Eiskühlung bis zur Trübung trockenes Salzsäuregas in das Gemisch eingeleitet. Nach einiger Zeit (ca. eine Std.) erstarrt die Masse kristallin. Man preßt auf einem Tonteller ab und kristallisiert den festen Rückstand zunächst einmal aus Äthanol, anschließend zweimal aus Eisessig um. Ausb.: 3,2 g (55%). Schmp.: 178°. Bei dem Produkt handelt es sich um eine reine diastereomere Form, deren Konfiguration nicht bekannt ist.
Für die photolytischen Messungen wurde eine 0,025 molare Lösung in sauerstoffreien Lösungsmitteln verwendet.

4. 3-Methyl-1,2-diphenyl-pentanon(1) [+)]

3,82 g (0,02 Mol) Desoxibenzoin werden in 100 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Man fügt 2,2 g (0,02 Mol) Kalium-tert.Butanolat hinzu und erhitzt die Mischung fünf Min. zum Sieden. Nach dem Erkalten werden tropfenweise 11 g (0,06 Mol) sek.-Butyljodid zugegeben (der Überschuß bewirkt eine Erhöhung der Ausbeute). Anschließend wird bis zur Entfärbung der Reaktionslösung (ca. vier - fünf Std.) zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die äther. Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Äther i.Vak. abdestilliert worden ist, erhält man ein gelbliches Öl, welches zweimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wird.
Ausb.: 0,5 g (10%). Schmp.: 43°.

NMR (100 MHz): -C-H : 4,2; 4,21 δ (d)
($CDCl_3$)

IR: C=O : 1680 cm^{-1}
(KBr-Pille) sek.-Butyl: 2990 cm^{-1}

C-H Best.:

$C_{18}H_{20}O$	(252,34)	Ber.:	C	85,67	H 7,88
		gef.:	C	85,67	H 7,82

+) Anm.: Diastereomerengemisch 5/4 laut NMR-Spektrum.

Für die photolytischen Untersuchungen wurde eine 0,025 molare Lösung in sauerstoffreien Lösungsmitteln verwendet.

5. 3-Deutero-1,2,3-triphenyl-propanon(1)

3,82 g (0,02 Mol) Desoxibenzoin werden in 100 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst. Man gibt 2,2 g (0,02 Mol) Kalium-tert.Butanolat hinzu und erhitzt fünf Min. zum Sieden. Zu der erkalteten Lösung gibt man tropfenweise 2,1 g (0,02 Mol) -Deutero-benzylchlorid +) und erhitzt anschließend sechs Std. unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen, die äther. Phase mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.Vak. wird der feste Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb.: 2,1 g (50%). Schmp.: 114°.

NMR (100 MHz): -C-H : 4,7 δ (d)
(CCl_4) D-C-H : 3,5; 2,98 δ (d)

IR:
(KBr-Pille) C=O : 1680 cm^{-1}

C-H Best.:

$C_{17}H_{21}OD$ (286,38) Ber.: C 88,17 H 6,33
gef.: C 88,17 H 6,32

Das Produkt fällt laut NMR-Spektrum als Diastereomerengemisch (V=1/1) an. Für die photolytischen Messungen wurde eine 0,025 molare Lösung in sauerstoffreiem Tetrachlorkohlenstoff verwendet.

6. 3-Methyl-1-α-naphthyl-2,3-diphenyl-butanon(1)

a. α-Naphthylmagnesiumbromid [53]

3 g (0,125 Mol) Magnesiumspäne werden mit 30 ml abs. Äther übergossen. Anschließend gibt man 25 g (0,125 Mol) α-Bromnaphthalin in 70 ml abs. Äther so hinzu, daß der Äther gelinde siedet.

+) Anm.: zur Darstellung von -Deutero-benzylchlorid s.S.54 ff.

53) J.Gillman, E.Zoellner und W.Dickey, J.Amer.chem.Soc. 51, 1567 (1929

Zur Vervollständigung der Reaktion wird anschließend 30 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Ausb.: 29,5 g (94,2%), in 100 ml abs. Äther. Durch Zugabe von 20 ml abs. Äther wird die Grignard-Reagenzlösung verdünnt. Sie ist 1,06 molar und wird für die folgende Umsetzung verwendet.

b. 3-Methyl-1-α-naphthyl-2,3-diphenyl-butanon(1)

1 g (0,0037 Mol) 3-Methyl-2,3-diphenyl-buttersäurechlorid [41] werden in 30 ml abs. Benzol gelöst. Unter Rühren und Stickstoffatmosphäre gibt man 3,5 ml (0,00375 Mol) der äther. α-Naphthylmagnesiumbromidlösung hinzu. Man erhitzt zwei Std. zum Sieden. Anschließend wird mit ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die organ. Phase wird abgetrennt, mit verd. Salzsäure, verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erhält man ein zähes Öl. Es enthält als Hauptverunreinigung α-Naphthol. Durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral), Laufmittel: Äther/Petroläther (1/1), erhält man das Produkt bis auf eine geringe Verunreinigung (NMR-Spektrum, δ = 1,9 (s)) rein. Es fällt als zähes Öl an, welches nicht umkristallisiert werden konnte und sich auch nicht verfestigte. Ausb.: 0,3 g (15%).

NMR (100 MHz): -C-H : 4,8 δ (s)
(CCl_4) $-CH_3$: 1,6 δ (d)

IR:
(Film) C=O : 1670 cm^{-1}

Für die photolytischen Messungen wurde eine 0,025 molare Lösung in sauerstoffreiem Tetrachlorkohlenstoff verwendet.

II. Benzoine

1. α-Phenäthylbenzoin

a. α-Phenäthylchlorid [54]

Durch eine eisgekühlte Lösung von 12,2 g (0,1 Mol) α-Phenäthylalkohol leitet man bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas.

---

54) C.Engler und H.Bethge, Ber.dtsch.chem.Ges. 7, 1127 (1874).

Nachdem sich die wässrige Phase abgeschieden hat, wird noch eine Std. lang Salzsäuregas eingeleitet. Die organ. Phase wird abgetrennt, mit wenig Wasser gewaschen und über Calziumchlorid getrocknet. Anschließend wird fraktioniert. Ausb.: 11 g (80%). $Sdp._{15}$: 77°.

b. α-Phenäthylbenzoin

In einer Grignard-Reaktion werden 4,1 g (0,06 Mol) Magnesiumspäne mit 11 g (0,06 Mol) α-Phenäthylchlorid in abs. Äther zur Reaktion gebracht. Anschließend wird eine Lösung von 11,5 g (0,05 Mol) Benzil in 100 ml abs. Äther langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird zwei Std. zum Sieden erhitzt. Man läßt abkühlen, hydrolysiert durch Zugabe von 50-proz. Ammoniumchloridlösung, wäscht mit Wasser, trocknet die organ. Phase über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel i.Vak. Der Rückstand wird in Petroläther aufgenommen, wobei die Hauptmenge des nicht umgesetzten Benzils ausfällt. Man filtriert ab, engt die Lösung bis zur Trockne ein und kristallisiert zweimal aus Cyclohexan um. Ausb.: 0,4 g (3%). Schmp.: 160°.

NMR (100 MHz): ($CDCl_3$)
$-CH_3$: 1,18 δ(d)
-OH : 3,56 δ(s), H/D-Austausch
-C-H : 4,14 δ(q)

IR: (KBr-Pille)
C=O : 1675 cm^{-1}
-OH : 3475 cm^{-1}

C-H Best.:

$C_{22}H_{20}O_2$ (316,40)	Ber.:	C	83,51	H	6,37
	gef.:	C	83,51	H	6,34

Laut NMR-Spektrum handelt es sich bei dem Produkt offenbar um eine reine diastereomere Substratform, deren Konfiguration allerdings nicht bekannt ist.
Für die photolytischen Untersuchungen wurde eine 0,025 molare Lösung in sauerstoffreiem Tetrachlorkohlenstoff verwendet.

2. 3-Deutero-2-hydroxy-1,2,3-triphenyl-propanon(1)

a. 2-Phenyl-1,3-dithian [55]

Durch eine Lösung von 40 ml (0,395 Mol) Propandithiol und 40 ml (0,393 Mol) Benzaldehyd in 300 ml Chloroform leitet man schnell unter Eiskühlung bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas (ca. fünf Min.). Man läßt 1/2 Std. stehen, wäscht zweimal mit je 100 ml Eiswasser, dreimal mit je 100 ml 10-proz.Kalilauge und zweimal mit je 100 ml Wasser. Die organ. Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb.: 72,7 g (94,5%). Schmp.: 69-69,8°.

b. 2-Deutero-2-phenyl-1,3-dithian [55]

13,87 g (0,705 Mol) 2-Phenyl-1,3-dithian werden in 130 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und unter Stickstoffatmosphäre bei -60°--75° während einer Std. mit 25 ml (0,08 Mol) einer 4-molaren n-Butyllithiumlösung in Hexan versetzt. Anschließend wird sechs Std. bei -50° gerührt. Man gibt 9 ml Deuteriumoxid (99,9%) hinzu und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach dem Versetzen mit 0,05 molarer Salzsäure wird das Tetrahydrofuran i.Vak. entfernt. Man schüttelt mit Methylenchlorid/Pentan (1/1) aus, wäscht mit Natriumhydrogencarbonatlösung, Wasser und ges. Kochsalzlösung, trocknet über Kaliumcarbonat, destilliert das Lösungsmittel i.Vak. ab und kristallisiert den Rückstand zweimal aus Methanol um. Ausb.: 13,4 g (94,5%). Schmp.: 68,8-68,9°.

c. α-Deutero-benzaldehyd [55]

Eine warme Lösung von 9,87 g (50 mMol) 2-Deutero-2-phenyl-1,3-dithian in 200 ml Methanol/Wasser (9/1) wird unter Stickstoffatmosphäre mit 9,8 g (45 mMol) Quecksilberoxid und einer Lösung von 27,2 g (45 mMol) Quecksilber(II)chlorid in 50 ml Methanol/Wasser (9/1) versetzt. Man erhitzt vier Std. zum Sieden, wobei ein weißer Niederschlag

---

55) D.Seebach, B.W.Erickson und E.Singh, J.org.Chem. 31, 430 (1966).

ausfällt. Man destilliert das Lösungsmittel unter Stickstoffatmosphäre bis auf ca. 100 ml ab, extrahiert mit Methylenchlorid/Pentan (1/1), wäscht die organ. Phase zweimal mit je 100 ml halbkonz. Ammoniumchloridlösung und je zweimal mit 100 ml ges. Kochsalzlösung, trocknet über Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel i.Vak. und fraktioniert. Ausb.: 4,32 g (81%). Sdp.$_{27}$: 77-78°.

d. α-Deutero-benzylalkohol [56]

10,7 g (0,1 Mol) α-Deutero-benzaldehyd werden zu einer Emulsion von 17 g (0,4 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml abs. Äther unter Rühren vorsichtig zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch drei Std. nachgerührt. Anschließend wird nicht verbrauchtes Lithiumaluminiumhydrid durch Zugabe von Essigester langsam zerstört. Man nimmt in Petroläther auf, schüttelt mit verd. Salzsäure bis alles Lithiumhydroxid gelöst ist, wäscht mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknet die organ. Phase über Kaliumcarbonat, destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert das zurückbleibende Öl. Ausb.: 9,5 g (82%). Sdp.$_{14}$: 92-94°.

e. α-Deutero-benzylchlorid [57]

10 g (0,11 Mol) α-Deutero-benzylalkohol werden mit 200 ml konz. Salzsäure bei Raumtemperatur 12 Std. gerührt. Die organ. Phase wird abgetrennt, über Calziumchlorid getrocknet und fraktioniert. Ausb.: 10,7 g (98%). Sdp.: 176°.

f. 3-Deutero-2-hydroxy-1,2,3-triphenyl-propanon(1) [58]

10,6 g (0,05 Mol) Benzoin werden in 100 ml abs. Dimethylsulfoxid gelöst. Unter Eiskühlung, Stickstoffatmosphäre und Rühren

---

56) V.E.Althouse, D.M.Feigl, W.A.Sanderson und M.S.Mosher, J.Amer.chem.Soc. 88, 3595 (1966).

57) F.Norris, ebenda 38, 638 (1907).

58) H.G.Heine, Liebigs Ann.Chem. 735, 56 (1970).

werden 22 ml 20-proz.Kalilauge (Natronlauge) so zugegeben, daß die Innentemperatur 25° nicht überschreitet. Anschließend werden 6,3 g (0,05 Mol) α-Deutero-benzylchlorid langsam zugetropft. Man rührt sechs Std. und hydrolysiert anschließend mit Wasser. Man läßt über Nacht stehen, saugt das ausgefallene Produkt ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach und kristallisiert zweimal aus Methanol um. Ausb.: 6,4 g (55%). Schmp.: 90-116°.

NMR (100 MHz): (CCl_4)
-C-H : 3,46; 3,73 δ(s), (breit)
-OH : 3,98; 3,97 δ(s), H/D-Austausch

IR: (KBr-Pille)
C=O : 1670/1675 cm^{-1}
-OH : 3490/3510 cm^{-1}

C-H Best.:

$C_{21}H_{17}O_2D$ (302,37)

Ber.:	C	83,41	H	6,00
gef.:	C	83,38	H	5,92

Laut NMR-Spektrum fällt das Produkt als Diastereomerengemisch (1/1) an. Für die photolytischen Untersuchungen wurde eine 0,025 molare Lösung in sauerstoffreiem Tetrachlorkohlenstoff verwendet.

III. Synthese eines diastereomeren Peresters

1. 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäure-tert.butyl-perester [59]

2,68 g (0,01 Mol) 3-Methyl-2,3-diphenyl-valeriansäurechlorid werden in 50 ml abs. Pentan gelöst und bei -25° tropfenweise mit 1 g (0,013 Mol) abs. Pyridin versetzt. Dazu werden langsam 1,8 g (0,02 Mol) wasserfreies tert.Butylhydroperoxid getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird drei Tage bei -25° unter gelegentlichem Schütteln stehengelassen. Man gießt auf Eis, trennt die organ. Phase ab, wäscht mit kalter 10-proz. Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Entfernen des Äthers und des überschüssigen tert.Butylhydroperoxids i.Vak. erhält man ein farbloses Öl. Ausb.: 2,5 g (65%).

---

59) P.D.Bartlett und R.R.Hiatt, J.Amer.chem.Soc. 80, 1398 (1958).

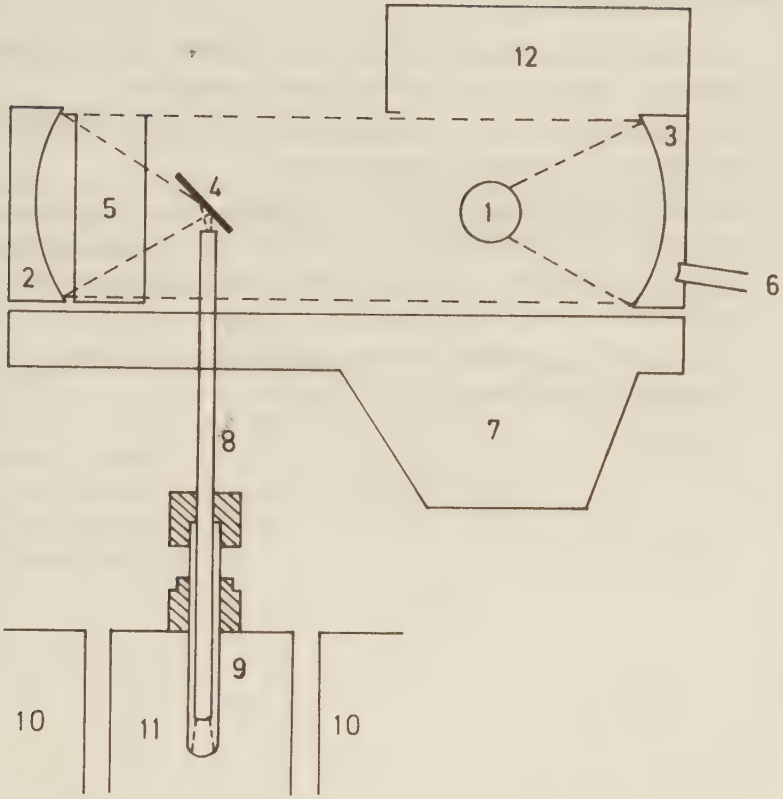
NMR (100 MHz): (CCl_4)
-C-H : 3,5 δ (s)
-tert.Butyl: 1,2 δ (s)

IR: (Film)
-tert.Butyl: 2980, 1360 cm^{-1}
-COO : 1740 cm^{-1}

Eine Reinigung des Peresters gelang nicht. Für die Photolysen wurde eine 0,025 molare Lösung in sauerstoffreiem Tetrachlorkohlenstoff verwendet.
Für die thermolytischen Untersuchungen wurde ein 0,25 molare Lösung in Hexachloraceton verwendet. (T = 148°).

C. Beschreibung der Versuchsapparatur

Die Abb.24 gibt den Aufbau der Versuchsapparatur schematisch wieder.
Es wurde eine Photolyseeinrichtung benutzt, bei der das UV-Licht mittels eines "Lichtrohres" von oben her in das Spektrometer gelangt. Die gesamte Anordnung wird mittels einer Konsole aus Aluminium auf dem NMR-Gerät befestigt. Zur genauen Einstellung des Brennpunktes sind alle Teile (Hohlspiegel, Umlenkspiegel, Lampe, Sockel) auf Schienen gelagert und so nach allen Seiten hin beweglich. Der Brennfleck eines Quecksilberhöchstdruckbrenners (HBO 500 W/2, der Fa. Osram, Berlin, München) wird mit Hilfe des sphärischen Konkavspiegels (2), eines Parabolspiegels (3) und des Umlenkspiegels (4) auf das Ende des Lichtleitstabes abgebildet. Als Lichtleitstäbe werden UV-Leiter des Typs QLT der Fa. Schott, Mainz, verwendet, eine Kunststoffbeschichtung gewährleistet optimale Totalreflexion. Der Lichtleitstab ist mit einer Teflonhülse im NMR-Röhrchen befestigt, rotiert also während der Messung mit Spinnerfrequenz. Der Abstand Lichtleiter-Messraum beträgt ca. 0,5 cm. Die Apparatur wird mittels einer Wasserkühlung hinter Spiegel 3 und einer in den Strahlengang gebrachten Küvette (5) gekühlt. Diese Küvette (Schichtdicke: eff. 10 cm) dient zudem zur Kompensation der sphärischen Unterkorrektur des Kugelspiegels (2).



1. Strahlungsquelle
2. sphärischer Konkavspiegel
3. Parabolspiegel
4. Fangspiegel
5. Küvette, gefüllt mit wasser
6. Wasserkühlung
7. Befestigungssockel
8. Lichtleitstab
9. NMR-Röhrchen
10. Magnet
11. Probe
12. Schutzgehäuse

Messtechnik

1. Vor Beginn jeder Messreihe wurde der Brennpunkt der Strahlungsquelle auf das Ende des Lichtleitstabes fokussiert.

2. Das NMR-Rohr musste stets soweit gefüllt, dass der Lichtleitstab gerade in die Lösung hineintaucht.

3. Zur Aufnahme jeder Messreihe wurde ein NMR-Spektrum der Substanzen aufgenommen. Der Umlenkspiegel (4) kann sich seitlich wegklappen, so dass die Substanzen direkt bestrahlter Laute nicht photolysiert werden.

4. In allen Fällen wurde die Messlösung ca. zwei Min. im NMR-Röhrchen mit Argon gespült.

Lebenslauf

Am 19. Januar 1950 wurde ich als Sohn des Verwaltungsangestellten Hans Czempik und seiner Ehefrau Helene, geb. Niethus, in Northeim geboren.
Von 1956 - 60 besuchte ich die Bürgerschule I und anschließend das Gymnasium Corvinianum in Northeim.
Nach meinem Abitur 1968 begann ich im Wintersemester 1968 das Studium der Chemie in Göttingen. Dort bestand ich im Dezember 1971 das Diplom - Vorexamen. Unter der Leitung von Herrn Dr. F. Gerhart fertigte ich meine Diplomarbeit an und legte im Oktober 1973 die Diplom - Chemiker - Hauptprüfung ab.
Seitdem arbeite ich unter Anleitung von Herrn Dr. F. Gerhart an meiner Doktorarbeit.